ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 7 AVRIL 1941.

PRÉSIDENCE DE M. HYACINTHE VINCENT.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** annonce à l'Académie qu'à l'occasion des fêtes de Pâques la prochaine séance hebdomadaire aura lieu le mercredi 16 avril au lieu du lundi 14.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Isomérisation des mono-époxydes dérivés des cyclohexadiènes* 1.3 *et* 1.4. *Formation des cyclopentényl formaldéhydes correspondants et d'une même cétone, la cyclohexénone* 1.4. Note de M. **Marc Tiffeneau** et Mlle **Bianca Tchoubar**.

L'un de nous a montré, en 1913 (¹), que la déshalogénation argentique de l'iodhydrine du cyclohexanediol-1.2 conduit à la formation de cyclopentylformaldéhyde par une transposition du type hydrobenzoïnique

Iodhydrine du cyclohexanediol.	→	Structure intermédiaire.	→	Cyclopentylformaldéhyde.
CH^2 / CH^2 — CH^2 / CH^2 — CHI / $CHOH$		CH^2 / CH^2 — CH^2 / CH^2 — $CH—$ / $CH—O—$		CH^2 / CH^2 — CH^2 / CH^2 — CH / CHO

Diverses autres réactions comportant le passage par une même struc-

---

(¹) Tiffeneau, *Bull. Soc. Chim.*, 4ᵉ série, 15, 1913, p. 79; *Comptes rendus*, 159, 1914, p. 771.

ture intermédiaire conduisent également au cyclopentylformaldéhyde, notamment la déshydratation catalytique à 300° du *trans*-cyclohexanediol ([2]), l'isomérisation de l'oxyde de cyclohexène soit par pyrocatalyse à 330° ([3]), soit par l'éthérate de Br^2Mg ([4]), et enfin la désamination de l'amino-2 cyclohexanol ([5]).

L'étude des homologues, déjà ébauchée en 1913, a été reprise en 1932, en recourant non seulement comme alors à la déshalogénation argentique des iodhydrines des cyclanediols-1.2 méthylés en 1 ou en 4, mais aussi à l'isomérisation des époxydes correspondants et, dans ce dernier cas, on a obtenu, avec l'homologue méthylé en ortho, l'aldéhyde méthyl-2 cyclopentylformique, et avec celui méthylé en para, l'aldéhyde méthyl-3 cyclopentylformique ([6]).

Nous avons été amenés par la suite à étudier par l'une de ces méthodes, savoir par isomérisation époxydique, l'influence exercée non plus par une substitution méthylée, mais par une double liaison, celle-ci étant dans un cas placée au voisinage immédiat du groupe époxy, alors que dans l'autre elle est séparée de celui-ci par un CH^2. Nous avons utilisé à cet effet les deux époxydes que l'on obtient en soumettant à l'action de l'acide perbenzoïque les deux cyclohexadiènes isomères 1.3 et 1.4. Seule l'isomérisation du premier de ces époxydes peut, à cet égard, présenter quelque intérêt, car la structure symétrique de l'autre époxyde implique que, quel que soit le sens de la rupture de l'oxygène époxydique, les résultats sont identiques.

L'isomérisation de deux époxydes a été réalisée à la fois par pyrocatalyse vers 270-290° sur la terre d'infusoires et par chauffage au bain-marie en présence d'éthérate jusqu'à évaporation de l'éther servant de solvant. Dans les deux cas il se forme non seulement un aldéhyde cyclopenténylformique, par une réaction analogue à celle rapportée plus haut, mais aussi une cétone; toutefois, tandis que les aldéhydes formés sont distincts [β-cyclopenténylformaldéhyde (I*a*) dans le premier cas et γ-cyclopenténylformaldéhyde (II*a*) dans le second], les cétones obtenues dans les deux cas sont identiques et constituées par la même cyclohexénone-1.4 (III) transformable par hydrogénation catalytique en cyclohexanone.

([2]) Tiffeneau et Tchoubar, *Comptes rendus*, 199, 1934, p. 1625. La déshydratation du *cis*-cyclohexanediol fournit exclusivement la cyclohexanone.

([3]) Bedos et Ruyer, *Comptes rendus*, 188, 1929, p. 962.

([4]) Bedos, *Comptes rendus*, 189, 1929, p. 255.

([5]) Godchot et Mousseron, *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 200.

([6]) Tiffeneau, *Comptes rendus*, 195, 1932, p. 1284.

Les deux aldéhydes cyclopenténylformiques ainsi obtenus ont été soumis à l'oxydation argentique et l'on a isolé les acides correspondants qui sont bien distincts (I*b* et II*b*); mais l'hydrogénation catalytique les transforme en un acide unique, l'acide cyclopentylformique (IV).

CH — CH^2 — CH — CH^2 — CH — CH—O (I) → CH^2, CH, CH^2, CH, CHO (I*a*) —AgOH→ CH^2, CH, CH^2, CH, CO^2H (I*b*) ↓H^2

→ CH, CH^2, CH, CH^2, CH^2, CO (III) ; CH^2, CH^2, CH^2, CH^2, CH—CO^2H (IV)

CH, CH^2, CH, CH, CH^2, O—CH (II) → CH, CH^2, CH, CH, CH^2, CHO (II*a*) ; CH, CH^2, CH, CH, CH^2, CO^2H (II*b*) ↑H^2

Ces résultats montrent que, dans l'isomérisation de l'époxy-3.4 cyclohexène-1, la rupture de l'oxygène époxydique a lieu du côté du carbone 3; elle est suivie d'une double migration, d'une part celle de l'atome d'hydrogène placé en 4 qui vient émigrer sur le carbone 3 avec formation de cyclohexénone-1.4 (alors que la rupture sur le carbone 4 aurait conduit à la cyclohexénone-1.3); d'autre part la migration du carbone 5 qui, après avoir rompu sa liaison avec l'atome de carbone 4, vient émigrer sur le carbone 3, ce qui produit un raccourcissement de cycle et conduit à la formation de cyclopentényl-2 formaldéhyde-1 ou β-cyclopenténylformaldéhyde (I*a*). La formation de cet aldéhyde peut résulter d'une rupture dans les deux sens, si bien que c'est seulement la formation de cyclohexénone-1.4 qui nous renseigne sur le sens de la rupture de l'oxygène époxydique.

Quant à l'isomérisation de l'autre époxyde (II), dont nous avons fait déjà remarquer que la structure est symétrique, il ressort de ce tableau que le mécanisme en est analogue, et l'on voit clairement qu'elle donne lieu à la formation de cyclohexénone-1.4 et de cyclopentényl-3 formaldéhyde-1 ou γ-cyclopenténylformaldéhyde (II*a*).

Cette étude nous a ainsi permis d'isoler deux aldéhydes cycléniques qui

sont les isomères de position de l'α-cyclopenténylformaldéhyde obtenu par Urion ([7]) dans la déshydratation pyrocatalytique du divinylglycol

α-cyclopenténylformaldéhyde	β-cyclopenténylformaldéhyde	γ-cyclopenténylformaldéhyde
CHO	CHO	CHO
	CH	CH
CH^2 CH	CH^2 CH	CH^2 CH^2
CH^2 CH	CH^2 CH	CH CH
α-cyclopenténylformaldéhyde.	β-cyclopenténylformaldéhyde.	γ-cyclopenténylformaldéhyde.

Cette réaction pyrocatalytique est d'autant plus curieuse que, dans la déshydratation sulfurique du même glycol, l'un de nous ([8]) a obtenu, par une transposition s'effectuant suivant le type hydrobenzoïnique, l'aldéhyde $CH^3-CH=C(CH=CH^2)CHO$, qu'il n'a pas été possible de cycliser en l'aldéhyde d'Urion.

1° *Isomérisation de l'époxy-3.4 cyclohexène-1.2* (I); *formation de cyclohexénone-1.4*(III) *et d'aldéhyde β-cyclopenténylformique* (I*a*). — L'époxy-3.4 cyclohexène-1.2 (oxyde de cyclohexadiène-1.3), déjà décrit par Bedos et Ruyer ([9]), a été obtenu, comme l'ont fait ces auteurs, par oxydation perbenzoïque du cyclohexadiène-1.3, mais en préparant celui-ci par décomposition pyrogénée de l'hydrate de triméthylcyclohexénylammonium ([10]). L'époxyde a été isomérisé soit en faisant passer ses vapeurs sur la terre d'infusoires portée à 270-290°, soit en chauffant au bain-marie sa solution éthérée, additionnée d'éthérate de bromure de magnésium. Dans les deux cas on obtient un mélange d'aldéhyde (semicarbazone, F 145°) et de cétone (semicarbazone, F 240°) dont on a pu séparer les constituants par cristallisation fractionnée de leurs semicarbazones. D'autre part on a soumis le mélange à l'oxydation par AgOH en présence de baryte. Le produit qui, dans ces conditions, n'a pas été oxydé, est constitué par une cétone (semicarbazone, F 240°) que l'hydrogénation catalytique sur le nickel de Raney transforme en cyclohexanone (semicarbazone, F 168°). L'acide formé dans cette oxydation argentique est liquide ($Éb_{15}$ 65°, anilide fusible à 120°) et son hydrogénation catalytique conduit à l'acide cyclopentylformique dont l'amide déjà décrit fond à 160°.

2° *Isomérisation de l'époxy-4.5 cyclohexène-1.2* (II); *formation de cyclo-*

([7]) *Ann. Chim.*, 2e série, **1**, 1934, p. 5.

([8]) Tiffeneau et Weill, *Comptes rendus*, **204**, 1937, p. 590.

([9]) *Comptes rendus*, **195**, 1932, p. 802.

([10]) Willstätter et Hatt, *Ber.*, **45**, 1912, p. 1464.

hexénone-1.4 (III) *et de γ-cyclopenténylformaldéhyde* (II *a*). — Cet époxyde ($Éb_{14}$ 41-43°) a été préparé par oxydation perbenzoïque ménagée du cyclohexadiène-1.4 obtenu lui-même en déshydratant la quinite par l'acide sulfurique dilué ([11]). On a effectué son isomérisation dans les mêmes conditions que ci-dessus, et l'on a obtenu d'une part la même cyclohexénone (semicarbazone F. 240°) transformable en cyclohexanone par hydrogénation catalytique, d'autre part l'aldéhyde γ-cyclopenténylformique (semicarbazone F. 213°); l'oxydation argentique de cet aldéhyde nous a fourni un acide ($Éb_{14}$ 67°) dont l'anilide est fusible à 140° et qui, hydrogéné par catalyse, est transformé en un acide liquide dont l'amide fusible à 160° est identique à celui obtenu ci-dessus.

Conclusions. — Les époxydes dérivés des cyclohexadiènes-1.3 et 1.4, isomérisés par pyrocatalyse à 270° ou par chauffage à 100° avec l'éthérate de bromure de magnésium en solution éthérée, sont transformés, d'une part en une même cétone, la cyclohexénone-1.4, d'autre part respectivement en les aldéhydes β- et γ-cyclopenténylformiques. La rupture de l'oxygène époxydique au cours de l'isomérisation de l'oxyde de cyclohexadiène-1.3 a donc lieu du côté de la double liaison, celle-ci exerçant, comme on le sait, son influence attractrice d'électrons.

CHIMIE INDUSTRIELLE. — *Un nouveau succédané de l'essence, l'ammoniaque acétylénée.* Note ([1]) de M. **Georges Claude**.

La suite de travaux dont traite la présente Note n'a eu d'abord pour but que d'améliorer les qualités de l'alcool dans son rôle, si important aujourd'hui, de carburant de remplacement.

M'inspirant de mes travaux sur l'acétylène dissous, vieux de 45 ans ([2]), j'ai pensé à relever le pouvoir calorifique de cet alcool et à le rendre du même coup capable d'assurer, sans autres adjuvants, le départ des moteurs, en y dissolvant de l'acétylène sous une pression suffisante.

Bien entendu, à la différence de l'acétylène dissous classique, c'est le liquide acétyléné lui-même qu'on enverrait au moteur, et non le gaz qui peut s'en dégager par abaissement de la pression.

([11]) Senderens, *Comptes rendus*, 177, 1923, 1184.

([1]) Séance du 24 mars 1941.

([2]) MM. Georges Claude et Albert Hess, *Comptes rendus*, 124, 1897, p. 626.

Le coefficient de solubilité de l'acétylène dans l'alcool éthylique à 95° est voisin de 8. L'emploi d'une pression de dissolution de 12 atm. eff. et de 100 litres d'acétylène par litre d'alcool qu'elle permet de dissoudre est suffisant pour permettre le départ des moteurs, tout en portant le pouvoir calorifique inférieur de 6.000 cal/kg d'alcool à 95° à 6.600 cal/kg du carburant qui en résulte,

Dans ces conditions, la phase liquide contenant, pour chaque molécule de C^2H^2, quatre molécules d'alcool, contre seulement une molécule d'acétone dans le cas de l'acétylène dissous industriel sous 12 atm. eff., cette phase liquide, très diluée en acétylène, est parfaitement inexplosible.

Il n'en est pas de même pour la phase gazeuse.

Celle-ci, presque exclusivement formée d'acétylène, en raison de la tension relativement faible de l'alcool, est explosive. Sa dissociation fortuite pourrait décupler la pression. Les expériences de M. Lagarde ont même montré que, dans certaines conditions, la décomposition fortuite d'une telle atmosphère est capable de provoquer, dans les tubes étroits d'interconnexions, des ondes explosives développant de telles pressions que des tubes de cuivre de 4^{mm} extérieur et 2^{mm} intérieur éclatent au voisinage des maxima de pression. Or, on ne peut plus ici utiliser l'artifice classique du remplissage de la bouteille par une matière poreuse, puisque c'est le liquide lui-même qui est employé.

N'ayant pu triompher de ce grave défaut dans des conditions à peu près radicales que par des moyens peu admissibles pour la pratique industrielle, j'ai abandonné cette formule pour en considérer une remarquable variante, suggérée par MM. A. G. Claude, A. Étienne et Mennesson, et que la Société Alais, Froges, Camargue a de son côté étudiée.

Il s'agit de l'emploi, dans les mêmes conditions, de l'ammoniaque liquide.

Il y a quelques années, la Société Casale a très ingénieusement proposé d'utiliser l'ammoniaque anhydre pour l'alimentation des moteurs à explosion. L'ammoniaque gazeuse, qui brûle dans l'oxygène, ne brûle pas dans l'air et semble ne pouvoir être employée seule. L'idée de la Société Casale a été de dissocier partiellement cette ammoniaque et d'envoyer au moteur le mélange résultant : la dissociation serait effectuée, à l'aide de la chaleur restante des gaz brûlés, dans un petit four de catalyse installé à proximité du moteur. Cette solution a l'avantage que l'énergie de dissociation de la fraction dissociée est fournie gratuitement par la chaleur des gaz brûlés.

Or l'idée des ingénieurs que j'ai nommés a été que, si l'ammoniaque

liquide était un bon dissolvant de l'acétylène [2], on pourrait éviter cette dissociation et rendre l'ammoniaque directement utilisable en y dissolvant sous pression, comme dans le cas précédent, assez d'acétylène.

Cet espoir s'est si remarquablement réalisé que, d'après nos essais, l'ammoniaque liquide constitue de loin *le meilleur dissolvant de l'acétylène* connu à ce jour. Alors que le coefficient de solubilité dans l'acétone, toujours employée depuis mes travaux, est d'environ 25 à 15°, il est voisin de 50 dans l'ammoniaque liquide. Ce fait est très important pour le but en question.

Il résulte de là, en effet, qu'une faible pression propre de l'acétylène, soit 2 ou 3 atm., relevant très peu la pression totale supportée par le récipient, maintient en dissolution assez d'acétylène. D'autre part, en raison, à la fois, de la forte tension de l'ammoniaque et de cette faible pression partielle de l'acétylène, la phase gazeuse, quoique naturellement plus riche en acétylène que le liquide en équilibre avec elle, l'est assez peu pour être inexplosible dans les conditions d'emploi.

Il faut noter, au passif de cette solution, que l'énergie correspondant à la dissociation de l'ammoniaque vient ici en défalcation de l'énergie produite.

Les essais effectués par M. Gobert et ses assistants à la Société du Carburateur Solex ont montré que les conditions convenables au départ des moteurs, à la vigueur des reprises etc., sont largement satisfaites avec un liquide contenant en poids, sous la pression d'environ 10 atm. eff. à 15°, 78 % de NH^3 et 22 % de C^2H^2, soit, pour le gaz résultant de sa vaporisation totale, une teneur de 15 % de C^2H^2 en volume. La phase gazeuse titre 33 %. En fonction de la température, la pression dans le récipient varie de 10 atm. eff. à 15° à 30 atm. à 50°.

Voici quelques données numériques

Densité du liquide à 15°	0,59
Coefficient de dilatation	0,24 % par degré C.
Pouvoir calorifique inférieur	6000 cal : kg

Dans les essais au banc avec un moteur Citroën, on a obtenu le cheval-heure effectif à pleine charge (soit 45 chevaux contre 50 pour l'essence) par 2250^{cal}, contre 2400 pour l'essence.

---

(2) J'ai appris depuis qu'on le savait déjà : l'*I. G. Farbenindustrie* a utilisé cette propriété pour séparer l'acétylène de l'éthylène, au contraire peu soluble.

Une voiture Citroën capable de parcourir sans recharge 500^{km} a été équipée et fonctionne normalement.

On remarquera que les 6000 cal/kg de ce carburant ne proviennent de l'acétylène que pour 2400^{cal}. Une dotation donnée de carbure de calcium pourra donc actionner 2,5 fois plus de véhicules d'un type donné avec cette solution qu'avec l'acétylène seul.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *L'adsorption d'une couronne de molécules d'eau autour de chaque molécule d'un sel étendu en lame mince.* Note [1] de M. **Henri Devaux**.

Si, sur une surface de mercure récemment nettoyée et talquée, l'on dépose une trace d'huile de paraffine, au moyen d'un fil de verre très fin, cette huile s'étend brusquement en un petit cercle qui ne s'agrandit plus.

Si l'on dépose alors, à côté de l'huile, une trace d'une solution concentrée de sulfate de cuivre, cette solution s'étend aussi brusquement, mais le cercle formé, quoique aussi nettement limité, continue à grandir lentement jusqu'à acquérir une surface 2 à 3 fois plus grande qu'il conserve ensuite.

Cette différence singulière est due à une absorption de la vapeur d'eau ambiante, que le sel est seul à présenter. Car, si l'on envoie un peu de vapeur d'eau avec l'haleine, le cercle d'huile se couvre d'une buée mais ne s'élargit presque pas, tandis que celui de sulfate de cuivre s'élargit brusquement beaucoup, sans prendre aucune buée. Ces deux résultats prouvent que l'huile n'a pas d'affinité pour l'eau, tandis que le sel en a une très forte. Du reste, l'évaporation de l'eau condensée en buée sur le cercle d'huile ne produit aucun effet notable sur sa surface, tandis qu'à côté le cercle de sel se rétrécit brusquement en perdant l'eau qu'il avait absorbée.

On peut aussi éviter la condensation de la vapeur d'eau en confinant tout simplement de l'air saturé d'humidité au-dessus de la surface du mercure, au moyen d'une lame de verre humidifiée, maintenue à 3^{mm} de distance par des bandes de verre. Dans ce cas, aucune buée ne se dépose sur le cercle d'huile, mais le cercle de sel s'élargit encore brusquement, sous l'influence de la vapeur d'eau saturante, puis se rétrécit non moins brusquement quand il est replacé à l'air libre. Il est facile de prendre alors le contour du cercle, dans les deux cas, au moyen d'une plume, et par conséquent

---

[1] Séance du 31 mars 1941.

d'apprécier l'élargissement sous l'influence de la vapeur d'eau. Cet élargissement est variable, mais voisin du triplement, et il ne peut être dû qu'à *une intercalation de molécules d'eau entre les molécules du sel*, c'est-à-dire *à une véritable adsorption d'eau par chaque molécule individuelle de sulfate de cuivre.*

Cette interprétation intéressante est vérifiable. On calcule aisément, en effet, le diamètre théorique d'une molécule de sulfate de cuivre, $SO^4Cu + 5\,aq$, et celui de la molécule d'eau. Le premier a comme valeur $0,58.10^{-7}$, le second $0,31.10^{-7}$ cm. Le diamètre d'une molécule de sel s'entourant d'une couronne de molécules d'eau deviendrait donc

$$(0,58 + 0,31 + 0,31).10^{-7} = 1,20.10^{-7}\ \text{cm},$$

et le coefficient théorique d'agrandissement hygroscopique de la surface occupée serait

$$\left(\frac{1,20.10^{-7}}{0,58.10^{-7}}\right)^2 = 4,28.$$

J'ai cherché à vérifier expérimentalement si l'agrandissement hygroscopique d'une lame monomoléculaire jointive de sulfate de cuivre est de cet ordre de grandeur. La moyenne de 17 essais, exécutés du 20 au 27 janvier 1941, a donné 4,31, avec des variantes notables (3,72 à 4,78). La moyenne de 12 autres essais, faits le 10 février, à des températures variées (14 à 32°), a donné 4,30, avec des variantes plus fortes (3,18 à 6,27).

La concordance est inespérée, malgré les variantes, puisque celles-ci se compensent, de sorte que nous devons considérer comme démontré que *le sulfate de cuivre, étendu en lame monomoléculaire sur le mercure, absorbe l'eau présentée en vapeurs saturantes sous forme d'une couronne simple de molécules.* Le calcul montre qu'il y a exactement 9^{mol} d'eau adsorbées par molécule de sulfate de cuivre, le tout constituant un hydrate de ce sel plus riche en eau que les hydrates connus. Rien ne dit, du reste, que ce n'est pas une calotte plutôt qu'un cercle qui s'est déposé sur la molécule saline et, dans cette hypothèse, il y aurait environ 18^{mol} d'eau fixées.

La rétention de cette eau par le sel est du reste très peu solide, puisque l'eau s'évapore partiellement à l'air libre. Elle s'évapore encore mieux en air desséché, avec une très forte contraction. Elle est encore chassée, même en air humide, par une simple compression mécanique. Quand, en effet, on rétrécit artificiellement le voile, au moyen d'une barrière mobile, de manière à rapprocher les molécules, on constate qu'il y a bientôt contact

entre les molécules elles-mêmes par l'apparition brusque de la rigidité du voile, qui était jusqu'alors à peu près fluide, et la mesure de la surface, alors établie, montre qu'il n'y a plus d'eau intercalaire. Un autre signe, qui m'a beaucoup servi, est le rassemblement complet d'un tout petit cercle d'huile de vaseline accessoire, posé latéralement (phase de pulsation de l'huile). Ces deux réactions du rassemblement coïncident à peu près, la rigidité de la lame étant cependant un peu en retard en général sur la pulsation de l'huile.

Dans cet exposé nécessairement succinct, je n'ai pu mentionner les difficultés variées que présentent ces observations et ces mesures, surtout celles qui proviennent de l'altérabilité de la surface du mercure. C'est pourquoi j'ai dû multiplier les essais en variant les conditions d'expériences, ce qui permet d'être très affirmatif sur la conclusion donnée plus haut, *l'existence d'une adsorption périmoléculaire, distincte de l'adsorption par simple apposition*.

Cette conclusion présente ce grand intérêt qu'elle s'applique aussi, comme j'ai pu le constater expérimentalement, à un grand nombre d'autres substances pouvant s'étendre sur le mercure en lames monomoléculaires, de sorte que l'adsorption périmoléculaire d'une couronne de molécules d'eau serait un phénomène très fréquent, amenant l'isolement individuel des molécules et leur écartement par intercalation de molécules étrangères. Cette intercalation d'eau est, en réalité, un phénomène de gonflement tangentiel de la lame augmentant fortement sa surface, phénomène profondément distinct de la mouillabilité ordinaire qui est une simple adhérence n'augmentant que l'épaisseur ([2]). Et le fait que, dans une même lame, les deux modes de fixation de l'eau existent, donne la révélation, d'ordre purement physique, des polarités de la molécule dans plusieurs directions, depuis longtemps démontrée par les études des chimistes.

L'existence d'eau adsorbée par les molécules individuelles ouvre des horizons nouveaux sur la constitution probable des solutions, et sur l'état de l'*eau liée* dans les gelées et substances analogues, et dans les êtres vivants ([3]).

([2]) Devaux, *Comptes rendus*, **211**, 1940, p. 91.
([3]) Nicloux, 6e *Congrès de Chimie biologique*, 1937, p. 346.

PLIS CACHETÉS.

M. **Xavier Séjourné** demande l'ouverture d'un pli cacheté reçu dans la séance du 9 septembre 1940 et enregistré sous le n° 11721.

Ce pli, ouvert en séance par M. le Président, contient un Mémoire intitulé *Anneau de Saturne et Lumière zodiacale*.

(Renvoi à la Section d'Astronomie.)

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire d'État a l'Éducation Nationale et a la Jeunesse** invite l'Académie à lui présenter une liste de candidats à la *Chaire de Chimie tinctoriale* du Conservatoire National des Arts et Métiers.

(Renvoi à la Section de Chimie.)

THÉORIE DES NOMBRES. — *Sur la représentation des nombres entiers par une somme de* 2^m *carrés et sa mise en facteurs.* Note de M. **Gaston Benneton**, présentée par M. Paul Montel.

1. Les résultats qui suivent concernent plus particulièrement le cas $2^m = 4$ et forment l'esquisse de l'étude du cas général pour une valeur quelconque de m. Le point de vue où nous nous plaçons permet de rapprocher le théorème de Lagrange (*Œuvres*, t. III) prouvant que tout nombre est représentable par une somme de quatre carrés, et le théorème de Jacobi (*Fund. Nova*) relatif au nombre de ces représentations. Nous voyons alors que la démonstration de Lagrange contient en puissance l'énoncé que Jacobi donnait cinquante ans plus tard par la théorie des fonctions elliptiques.

2. Nous appelons forme P d'un nombre entier p l'ensemble de quatre nombres entiers $[a, b, c, d]$ dont la somme des carrés égale p; inversement p est l'argument de P. (Les arguments seront écrits en minuscules et les formes en majuscules correspondantes.)

Le reste R de la forme P divisée par α est une forme R dont les quatre éléments sont congrus à a, b, c, d suivant le module α et sont, en valeur

absolue, inférieurs à $(1/2)(\alpha+1)$. Il existe alors une égalité telle que $P=\alpha Q+R$, où l'argument de R est inférieur ou égal à α^2. Si R est nulle, la forme P est divisible par α.

Définissons le produit de la forme P par la forme $Q=[x, y, z, t]$. Ce sera une forme $N=PQ$ dont les quatre éléments sont respectivement

$$ax+by+cz+dt, \qquad -bx+ay-dz+ct,$$
$$-cx+dy+az-bt, \qquad -dx-cy+bz+at.$$

Dès lors les deux égalités $N=PQ$, $n=pq$ traduisent l'identité d'Euler-Lagrange.

3. En désignant par I la forme-unité $[1, 0, 0, 0]$, nous avons les identités

$$QP=PQI, \qquad PQR=PIRQI=Q(PIR),$$
$$AP(BQ)=AI(BI)PQ, \qquad AP(AQ)=aPQ,$$

où nous convenons d'écrire PQR pour (PQ)R.

Soit J une quelconque des huit formes de l'unité. Les deux formes P et JP seront dites équivalentes. Deux formes équivalentes à une même troisième sont équivalentes.

Si p est premier à q, le plus grand nombre diviseur de la forme PQ est le produit du plus grand diviseur de P par le plus grand diviseur de Q. En particulier, si P et Q sont indivisibles, il en est de même de PQ, et inversement.

4. Reprenons maintenant la démonstration de Lagrange. Soit N une forme indivisible par p qui représente un multiple pq du nombre premier p (supérieur à 2). Le reste de la division de N par q vérifie $N=qU+S$. Considérons alors la forme $M=pI\text{-}UN$; elle représente aussi un multiple de p et vérifie $qM=SN$. L'argument m est donné par $q^2m=sn$; il est positif et inférieur à n puisque s est positif et inférieur à q^2. Ainsi, à partir d'une forme N qui représente un multiple de p, nous obtenons une forme M représentant un multiple plus petit. En continuant de la sorte, et de proche en proche, nous aurons une forme P de p.

Tout nombre premier est donc une somme de quatre carrés. Le cas général se déduit par multiplication.

5. Il y a plus : la forme N, génératrice de la forme P, est le produit d'une certaine forme par P elle-même, $N=QP$; il en est ainsi des formes suivantes $M=RP$, ..., jusqu'à la dernière $P=IP$.

Considérons alors les formes N qui sont du type $[x, y, 1, 0]$ ou $[x, y, 0, 0]$. On montre que deux telles formes ne peuvent conduire par le

procédé du 4 à une même forme P; qu'inversement, à toute forme P de l'entier premier p, correspond une forme $N = QP$ du type indiqué. De là résulte que le nombre des représentations inéquivalentes d'un nombre premier impair p est égal au nombre des solutions de la congruence $x^2 + y^2 + 1 \equiv 0 \mod p$, augmenté du nombre des solutions de $x^2 + 1 \equiv 0$.

On obtient ceux-ci par voie élémentaire; ils valent au total $p + 1$. Ce qui démontre le théorème de Jacobi pour les nombres premiers. Le théorème général se déduit par multiplication.

6. Voici quelques énoncés sur la décomposition d'une forme en produit de formes :

Toute forme N dont l'argument vérifie $n = uvw\ldots$ est décomposable en un produit de formes d'arguments respectifs $u, v, w, \ldots : N = UVW\ldots$

Dans le cas de deux facteurs, U, V, ceux-ci sont déterminés par N à une équivalence près lorsque $2l$, u et v sont premiers entre eux dans leur ensemble, l étant le plus grand diviseur de la forme N. Si N est divisible par u, on peut prendre pour U une forme quelconque de u.

Pour qu'on puisse obtenir par l'identité d'Euler toutes les formes de $n = uv$, sans répétition d'aucune d'elles, à partir des formes (inéquivalentes) de u et des formes de v, il faut et il suffit que u soit premier à v.

La condition nécessaire et suffisante pour que deux formes N et N_1, dont les arguments sont multiples d'un nombre u, proviennent d'une même forme U par des égalités telles que $N = UV$, $N_1 = UV_1$, est que le produit NN_1 soit divisible par le nombre u.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur la définition des fonctions continues par leur accroissement infinitésimal.* Note [1] de M. **André Roussel**, présentée par M. Élie Cartan.

Soit $g(x, h)$ une fonction continue nulle avec h. Nous dirons que $g(x, h)$ est la partie principale à $\varepsilon\omega(h)$ près de l'accroissement d'une fonction continue $f(x)$ si l'on a

$$f(x+h) - f(x) = g(x, h) + \varepsilon\omega(h), \tag{1}$$

où ω désigne une fonction donnée, décroissante, nulle avec h, et ε une quantité variable tendant vers zéro avec h. On pourra prendre par exemple $\omega = h^m$.

[1] Séance du 24 mars 1941.

Pour qu'une fonction $g(x, h)$ représente un accroissement infinitésimal ainsi défini, il suffit que l'on ait, quels que soient n et h,

$$\left| g(x, h) - \sum_{i=0}^{n-1} g\left(x + i\frac{h}{n}, \frac{h}{n}\right) \right| < \varepsilon_1 \omega(h), \qquad \left(\lim_{h=0} \varepsilon_1 = 0\right). \tag{2}$$

Cette condition, qui exprime une sorte de *quasi-additivité* de $g(x, h)$ par rapport à h, peut d'ailleurs être modifiée, mais sa démonstration, quoique simple, est trop longue pour être donnée ici, ainsi que le processus de construction de f défini par (1). On peut, sans nuire à la généralité, supposer que g admet des dérivées partielles, *sauf peut-être pour h nul*. La différence figurant au premier membre de (2) peut alors s'exprimer par l'intégrale curviligne

$$\mathrm{I} = \int \frac{\partial g}{\partial v}(du + dv),$$

étendue à un contour Γ du plan (u, v) qu'il serait facile de préciser; on a remplacé dans I les variables x et h par u et v respectivement, et l'on peut modifier Γ de façon à éviter les difficultés provenant des dérivations partielles pour v nul. Or, I se transforme en

$$\mathrm{I}_1 = \iint_{\mathrm{D}} \left(\frac{\partial^2 g}{\partial u\, \partial v} - \frac{\partial^2 g}{\partial v^2}\right) du\, dv,$$

étendue au domaine D de (u, v) limité par (Γ).

C'est sur une limitation convenable de I_1 que repose la propriété pour g de représenter la *partie principale* d'un accroissement de fonction. On peut d'ailleurs remarquer que si $g \equiv \varphi(x+h) - \varphi(x)$, où φ possède des dérivées des deux premiers ordres, I_1 devient nulle. Pour définir g, et par suite f, nous sommes ainsi conduits à poser

$$\frac{\partial^2 g}{\partial u\, \partial v} - \frac{\partial^2 g}{\partial v^2} = \psi(u, v),$$

avec

$$\left| \iint_{\mathrm{D}} \psi(u, v)\, du\, dv \right| < \varepsilon_1 \omega(h). \tag{3}$$

On conçoit la possibilité de définir des ψ satisfaisant (3); on pourra alors prendre

$$g = \iint_{\Delta} \psi(u, v)\, du\, dv,$$

Δ désignant le domaine défini par

$$0 \leqq u \leqq x, \qquad (u+v-x)(u+v-x-h) \leqq 0.$$

Pour terminer, nous allons retrouver un résultat classique par la théorie générale dont nous venons d'indiquer le principe. Soit $f(x)$ une fonction dérivable jusqu'à l'ordre $n+1$ inclus. Posons

$$(4) \qquad g(x, h) = \frac{h}{1} f'(x) + \ldots + \frac{h^n}{n!} f^{(n)}(x).$$

L'étude de l'intégrale double I_1 montre immédiatement que g est l'accroissement à h^{n+1} près d'une fonction. A l'aide des seules considérations précédentes, on voit facilement que cette fonction est identique à f et que

$$(5) \qquad f(x+h) - f(x) - g(x, h) = \iint_{D'} \left(\frac{\partial^2 g}{\partial u\, \partial v} - \frac{\partial^2 g}{\partial v^2} \right) du\, dv,$$

D′ étant le domaine

$$x \leqq u \leqq x+h, \qquad v \geqq 0, \qquad u+v-x-h \leqq 0.$$

Un calcul élémentaire donne comme valeur de la dernière intégrale double

$$(6) \qquad \frac{1}{n!} \int_x^{x+h} f^{(n+1)}(u)\,(x+h-u)^n\, du.$$

En rapprochant alors (4), (5), (6), on obtient la formule de Taylor.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur la théorie d'Ahlfors des surfaces de Riemann.* Note de M. **Jacques Dufresnoy**, présentée par M. Gaston Julia.

Ahlfors a démontré [1] le théorème suivant :

Étant donné, sur la sphère unitaire Σ_0, $q \geqq 3$ *domaines* D_i *simplement connexes et disjoints, on peut déterminer une constante h telle que toute surface de recouvrement* Σ *de* Σ_0 *présente sur les domaines* D_i *des îles dont le nombre* $\overline{n}(D_i)$ (*une île multiple étant comptée une seule fois*) *satisfait à*

$$\sum_{i=1}^{q} \overline{n}(D_i) \geqq (q-2)S - hL,$$

où $4\pi S$ *désigne l'aire de* Σ *et* L *la longueur de son contour.*

---

[1] *Acta Mathematica*, 65, 1935, p. 157-194.

Cette relation s'applique encore lorsque les domaines D_i se réduisent à des points. Si toutes les îles situées sur le domaine D_i ont μ_i feuillets au moins, on a

$$\sum_{i=1}^{q}\left(1-\frac{1}{\mu_i}\right)-2\leq h\frac{L}{S},$$

inégalité encore valable lorsque les domaines D_i se réduisent à des points.

Ahlfors applique ces résultats à la surface de Riemann $\Sigma(r)$ décrite par la fonction $w=f(z)$, méromorphe dans $|z|<R\leq\infty$, lorsque z décrit le cercle $|z|\leq r<R$. Il en déduit, pour $R=\infty$ et pour $R<\infty$ avec

$$\overline{\lim_{r\to R}}\, S(r)(R-r)=\infty,$$

le théorème du défaut (le défaut étant ici obtenu à partir de $n(D_i)$ et S), le théorème des domaines (*Scheibensatz*) et leurs conséquences immédiates :

1° Il y a au moins une île sur l'un de trois domaines D_i (deux domaines D_i finis seulement pour les fonctions holomorphes);

2° Il y a au plus deux valeurs exceptionnelles (théorème de Picard);

3° Il y a au moins une île simple sur l'un de cinq domaines D_i (trois domaines D_i finis seulement pour les fonctions holomorphes);

4° Il y a au plus quatre valeurs complètement ramifiées (deux pour les fonctions holomorphes).

Nous allons montrer que cette théorie permet d'obtenir des théorèmes en termes finis, dans le cas $R<\infty$. En effet, d'après l'inégalité de Schwarz,

(1) $$L^2(r)<8\pi^2 r\frac{dS}{dr}.$$

D'autre part, si l'*une* des quatre propriétés que nous venons d'énoncer n'est pas vérifiée,

(2) $$L(r)>h\,S(r),$$

où h désigne toujours une constante dépendant des domaines D_i considérés (dont certains peuvent se réduire à des points a_i). Des inégalités (1) et (2), on déduit immédiatement (²)

(3) $$S(r)\log\frac{R}{r}<\frac{8\pi^2}{h^2}.$$

(²) Ce qui nous prouve une fois encore que $R<\infty$ et que $\overline{\lim_{r\to R}}\, S(r)(R-r)<\infty$.

Si nous supposons de plus que $L > L_0 > 0$ dès que $r > r_0$ [3], la relation (1) nous donne l'inégalité

$$S(r) > \frac{L_0^2}{8\pi^2} \log \frac{r}{r_0},$$

qui, jointe à (3), conduit, après avoir choisi $r = \sqrt{R r_0}$, à

$$\log \frac{R}{r_0} < \frac{16\pi^2}{h L_0}.$$

Il est possible de se ramener à ce cas si l'on connaît $|f'(0)|/1 + |f(0)|^2 \neq 0$. On peut toujours supposer $f(0) = 0$. Choisissons alors $r_0 = 1/|f'(0)|$ et considérons les deux calottes de Σ_0 définies par

$$|w| \geqq 1 \qquad \text{et} \qquad |w| \leqq \cot\left[\frac{\pi}{4} + \frac{h}{2(4+h)}\right].$$

Il résulte du lemme de Schwarz que $\Sigma(r)$ présente des points sur ces deux calottes dès que $r > r_0$. L est alors supérieur au double de la distance $h/4 + h$ des deux calottes, sauf, peut-être, si $\Sigma(r)$ couvre complètement l'une des calottes; mais alors $S > 2/4 + h$, de telle sorte que, dans tous les cas, $L > L_0 = 2h/4 + h$. Et, finalement, en désignant par h une nouvelle constante dépendant uniquement des domaines D_i, nous arrivons à

$$R \frac{|f'(0)|}{1 + |f(0)|^2} < h. \tag{4}$$

Nous retrouvons ainsi, en particulier, la généralisation connue du théorème de Bloch (condition 3°) et le théorème de Schottky (condition 2°).

Remarques. — Dans ce dernier cas, nous avons démontré, à partir de la théorie d'Ahlfors, que h peut être évalué à l'aide de la distance minima δ_0 des points a_1, a_2 et ∞. Il en résulte aussitôt qu'une fonction $w = f(z)$, holomorphe univalente dans $|z| < R$, couvre complètement le cercle $|w| \leqq 1$, par exemple, dès que (4) n'est plus remplie. D'où l'on peut déduire le théorème de Kœbe sous sa forme classique.

Dans le cas général, on ne peut exprimer la constante h du théorème d'Ahlfors uniquement à l'aide de la distance minima des domaines D_i et des aires de ces domaines, car, sinon, le théorème entraînerait l'existence d'une *île* au moins sur l'un de trois *domaines annulaires* disjoints dès que (4) n'est plus satisfaite. Et en choisissant convenablement ces domaines on arriverait à la conclusion absurde que toute fonction entière couvre complètement le cercle $|w| \leqq 1$.

---

[3] Nous serons, en particulier, dans ce cas si pour $r = r_0$ on a $S > S_0 > 0$, car $L_0 > h S_0$; mais une utilisation directe de (3) donne alors une borne plus précise.

Une transformation homographique du cercle $|z| < R$ en lui-même donne, à partir de (4), une limitation de la dérivée sphérique en tout point du cercle $|z| < R$; et par intégration

$$S(r) < \frac{h^2 r^2}{R^2 - r^2}, \tag{5}$$

relation intéressante par elle-même et qui conduit au théorème suivant :

Théorème. — *Lorsque $w = f(z)$ est holomorphe dans $|z| < R$ et que l'une des quatre conditions suivantes est remplie :*

1° *$w = f(z)$ ne présente aucune île sur deux domaines D_i finis;*

2° *$w = f(z)$ ne prend pas deux valeurs finies a_i;*

3° *$w = f(z)$ ne présente aucune île simple sur trois domaines D_i finis;*

4° *$w = f(z)$ a trois valeurs finies a_i complètement ramifiées, on a*

$$\log|f(z)| < \frac{2R}{R - r}\left[h^2 \log\frac{R}{R - r} + \log(1 + |f(0)|^2)\right] \qquad \text{pour} \quad |z| \leq r,$$

h étant une constante dépendant uniquement des domaines D_i (ou des points a_i).

En particulier, avec la condition 2°, nous retrouvons le théorème de Landau.

HYDRAULIQUE. — *L'étude sur modèles réduits des problèmes d'hydraulique fluviale.* Note de M. **Léopold Escande**, transmise par M. Charles Camichel.

Dans cette Note nous indiquons le sens dans lequel il conviendrait d'orienter l'étude sur modèles réduits des problèmes d'hydraulique fluviale pour réaliser simultanément la similitude de Reech-Froude et celle des phénomènes de viscosité et de rugosité, dans le cas des systèmes inaffouillables.

Pour plus de généralité, nous envisagerons en premier lieu les modèles réduits à *distorsion*, c'est-à-dire établis à une échelle verticale différente de l'échelle horizontale, en vue de concilier un encombrement admissible du modèle avec des tirants d'eau et des vitesses correspondant à un nombre de Reynolds suffisamment élevé. Nous verrons ensuite comment les mêmes considérations s'appliquent aux études effectuées sur des modèles à échelle de réduction unique.

1. Nous ferons tout d'abord observer que les études avec distorsion ne

fournissent d'indications suffisamment approchées que sur certains points limités, en dehors desquels peuvent se produire des divergences très importantes. Ce résultat, que nous avons mis en évidence par des expériences précises, M. Camichel, M. Fischer et moi-même ([1]), peut être prévu à priori en raisonnant sur des cas particulièrement suggestifs à cet égard : ainsi un déversoir à mince paroi, fonctionnant sous une charge h, avec des vitesses d'approche négligeables, pourrait être considéré comme son propre modèle réduit dans une transformation qui affecterait uniquement l'échelle horizontale sans modifier les dimensions verticales; cette transformation n'altérant évidemment en rien la forme des trajectoires, la constance de celles-ci serait en désaccord avec la variation d'échelle admise pour toutes les dimensions horizontales.

2. Ces réserves étant faites, nous allons établir la relation à laquelle doit satisfaire la rugosité d'un modèle réduit d'hydraulique fluviale, réalisé à une échelle verticale λ_v et une échelle horizontale λ_H, c'est-à-dire avec une distorsion $D = \lambda_v/\lambda_H$.

D'après la loi de similitude de Reech-Froude, les vitesses homologues doivent être dans le rapport $U_2/U_1 = \sqrt{\lambda_v}$.

D'autre part l'expérience montre que, lorsque la viscosité de l'eau et la rugosité des parois ont une influence prédominante sur la valeur des vitesses, celles-ci sont données par des expressions du type des formules de Bazin

$$U = C\sqrt{Ri} \# C\sqrt{hi}, \qquad \text{avec} \quad C = \frac{87}{1+\dfrac{\gamma}{\sqrt{R}}} \# \frac{87}{1+\dfrac{\lambda}{\sqrt{h}}},$$

i désignant la pente, en remarquant que le rayon hydraulique R est assimilable à la profondeur h dans les systèmes plats de l'hydraulique fluviale.

On doit donc avoir

$$\frac{C_2\sqrt{h_2 i_2}}{C_1\sqrt{h_1 i_1}} = \sqrt{\lambda_v}, \tag{1}$$

ce qui donne, compte tenu de la relation $i_2/i_1 = \lambda_v/\lambda_H = D$,

$$\frac{C_2}{C_1} = \frac{1}{\sqrt{D}},$$

([1]) *Comptes rendus*, **199**, 1934, p. 594.

ou encore

$$\frac{\gamma_2}{\sqrt{h_2}} = \sqrt{D}\left[1 + \frac{\gamma_1}{\sqrt{h_1}}\right] - 1. \qquad (2)$$

3. Dans certains cas, par exemple pour comparer divers profils à donner à un canal de section transversale régulière, on peut avoir intérêt, si la réalisation pratique de la condition (2) se heurte à des difficultés, à adopter une *distorsion des pentes*, en choisissant pour le modèle une pente longitudinale i'_2 différente de la pente transversale i_2, de telle sorte que, i_2 restant déterminé par la condition $i_2/i_1 = D$, i'_2 permette de réaliser la condition

$$\frac{C_2\sqrt{R_2 i'_2}}{C_1\sqrt{R_1 i_1}} = \sqrt{\lambda_v}. \qquad (3)$$

4. Les mêmes considérations sont valables pour un modèle réduit à échelle unique $\lambda_v = \lambda_H = \lambda$, pour lequel $D = 1$ et $i_2 = i_1 = i$. La relation (2) devient

$$\gamma_2 = \gamma_1\sqrt{\lambda}. \qquad (4)$$

Dans le cas où la valeur ainsi calculée serait difficile à réaliser pratiquement, on pourrait, comme pour les modèles à distorsion, adopter une pente longitudinale i' du modèle réduit différente de la pente transversale i et donnée, d'après la relation (3), par

$$i' = i\left(\frac{C_1}{C_2}\right)^2. \qquad (5)$$

AÉRODYNAMIQUE. — *Sur l'interaction réciproque des hélices d'un tandem tournant en sens inverse.* Note [1] de M. **Robert Silber**, présentée par M. Henri Villat.

Une maquette au 1/7e du Caudron C.-714 a été équipée successivement de différentes hélices entraînées par un ou deux moteurs électriques enfermés dans le fuselage et munis de mesureurs du couple moteur C.

Des résultats remarquables ont été obtenus pour des hélices à pas variable montées en tandem, c'est-à-dire placées immédiatement l'une derrière l'autre et tournant en sens inverse. Les hélices employées étaient

[1] Séance du 31 mars 1941.

des hélices Ratier bipales de $0^m,290$ de diamètre homothétiques d'hélices de $2^m,15$. Leur calage est défini par une section de référence située à $0^m,60$ de l'axe dans l'hélice grandeur. Les essais ont été effectués à égalité de régime des deux hélices en faisant varier le calage de l'hélice avant α_{AV} pour divers calages de l'hélice arrière α_{AR}.

Le coefficient de puissance χ (²) *de chacune des hélices paraît indépendant du calage de l'autre* pour une large variation dépassant de beaucoup celle qui est actuellement utilisée en pratique.

La figure 1 montre en fonction de γ (³) les faibles variations de χ_{AR} pour des variations de α_{AV} autour des calages à égalité avec α_{AR}.

Le coefficient χ_{AV} paraît aussi indépendant du calage de l'hélice arrière.

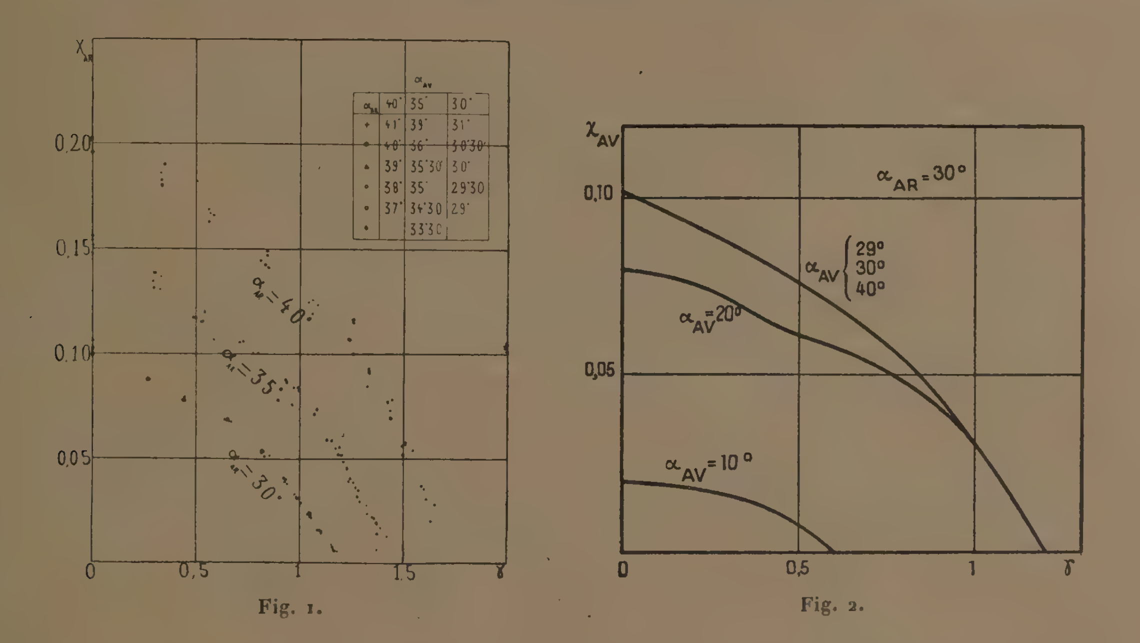


Fig. 1. Fig. 2.

Des variations de calage plus étendues ont été ensuite réalisées pour établir dans quel domaine de variation cette indépendance pouvait être considérée comme admissible.

La figure 2 montre quelques-uns de ces résultats.

L'étude des hélices, d'abord fonctionnant séparément, puis toutes ensemble, permet de mettre en évidence leur interaction, qui se traduit par

(²) $W = \chi\rho n^3 D^5$; ρ, densité de l'air en atmosphère standard; W, puissance motrice.

(³) $\gamma = V/nD$; n, nombre de tours par seconde de l'hélice; D, diamètre de l'hélice.

une augmentation de la qualité de propulsion η [4], ou *rendement de l'ensemble* qui a été de l'ordre de 3 à 4 %, et par une variation apparente du pas des hélices au point de vue des coefficients de puissance.

En résumé, *les caractéristiques de puissance de chacun des éléments du tandem d'hélices étudié ne dépendent que du calage de l'hélice intéressée et semblent pratiquement indépendants de celui de l'autre élément dans de larges limites.*

Leur interaction peut se traduire d'une façon globale par une pseudo-augmentation du pas de l'hélice arrière et une pseudo-diminution du pas de l'hélice avant par rapport aux coefficients de puissance des hélices travaillant isolément.

ÉLECTROCHIMIE. — *Influence de la température sur l'activité et le rayon de l'ion zinc dans les solutions de benzène-sulfonate de zinc.* Note de Mme **Marie-Louise Brouty**, présentée par M. Paul Lebeau.

Nous avons fait connaître [1] les coefficients d'activité de l'ion Zn^{++} dans des solutions de benzène-sulfonate de zinc ainsi que le potentiel normal et le rayon ionique à 25°. Depuis, nous nous sommes proposé d'étudier les variations de ces grandeurs avec la température.

Les mesures ont été faites sur la chaîne

$$-Zn\ (\text{amalgame 2 phases}) \mid (C^6H^5SO^3)^2Zn \mid KCl\ \text{sat.} \mid KCl\ 0,1\ N,\ Hg^2Cl^2 \mid Hg_+$$

aux températures de 5°, 15°, 25° et 35°.

La f. é. m. de cette pile est, en négligeant le potentiel de jonction liquide,

$$E = E_0 - \frac{RT}{2F}\,\text{Log}\,cf_+ + E_{\text{cal}}. \quad (1)$$

Les lettres ont les mêmes significations que précédemment [1].

Les courbes $E = \varphi(\log c)$ sont des droites pour toutes les températures et pour tout le domaine des concentrations étudiées (0,04 à 0,001 M). Pour chaque concentration, la courbe représentant les variations de la f. é. m.,

---

[4] $\eta = TV/W$; V, vitesse de l'avion; T, traction de l'hélice.

[1] M. L. Brouty et A. Ghiggino, *Comptes rendus*, **212**, 1941, p. 298.

observée en fonction de la température de la pile, est une droite de coefficient angulaire négatif dont la variation avec la concentration vérifie une relation de la forme

$$(2)\quad \frac{dE}{dt} = -a \log c + b \qquad [a = 1,0;\ b = -12\ (10^{-4}\ \text{volt par degré})]\quad (^2).$$

Comme nous l'avons déjà montré, la méthode d'extrapolation de Lewis ne conduit pas à des résultats satisfaisants pour la détermination de E_0. Il faut avoir recours à la théorie de Debye-Hückel, dans sa forme généralisée par Gronwall, La Mer et Sandved.

L'ensemble du calcul a été mené comme précédemment ([3]). Les valeurs obtenues pour E_0 et a sont

t	5°.	15°.	25°.	35°.
E_0 (10^{-4} volt)	7840	7720	7598	7479
a (Å)	2,1	2,4	2,8	3

La variation de E_0 en fonction de t est linéaire :

$$\frac{dE_0}{dt} = -12\ (10^{-4}\ \text{volt par degré}).$$

Le rayon de l'ion Zn^{++} varie légèrement avec la température et dans le même sens que celle-ci. M. Quintin ([4]) avait trouvé une variation identique pour le rayon moyen de SO^4Cu et Cl^2Cd.

Connaissant E_0, $-\log f$ et f ont été calculés pour les différentes concentrations et pour chaque température étudiée. Il n'est pas possible de reproduire ici les valeurs obtenues. Il paraît cependant intéressant de comparer les valeurs expérimentales $-\log f_{\text{exp.}}$: 1° aux valeurs calculées $-\log f_{\text{D}}$, par la formule simplifiée de Debye

$$-\log f_{\text{D}} = -Bz^2\sqrt{\mu}$$

(B est fonction croissante de T, z la valence de l'ion considéré, μ la force ionique du milieu); 2° aux valeurs $-\log f_{\text{L.M}}$ calculées d'après la relation (3) de la Note précédente (formule de La Mer). Les valeurs de $-\log f_{\text{L.M}}$, pour toutes les températures, sont en accord satisfaisant avec les valeurs

---

([2]) On peut, par un raisonnement simple, interpréter ces coefficients : a n'est autre que la constante 0,4343 (R/2F) et b la valeur de dE_0/dt, ce que nous vérifions expérimentalement plus loin.

([3]) *Comptes rendus*, **212**, 1941, p. 298.

([4]) *Thèse*, Paris, 1935, p. 65 et 78.

de $-\log f_{exp.}$ dans un domaine de concentration allant des solutions les plus diluées jusqu'à 0,01 M environ, tandis que $-\log f_D$ présente des écarts notables, même pour les grandes dilutions, et les écarts pour une même concentration varient avec la température. Tandis que $-\log f_D$ croît avec T, pour tout le domaine des concentrations étudiées, les valeurs de $-\log f_{exp.}$ vérifient la relation

$$-T \log f = \text{const.}$$

pour une concentration donnée.

Ces résultats, malgré leur apparence, ne sont pas incompatibles avec la théorie de Debye-Hückel, mais le domaine des concentrations accessibles à l'expérience est trop éloigné du domaine limite des solutions diluées dont rend compte la théorie dans sa forme approchée, et cela d'autant plus que l'ion étudié est plus petit (ce qui est le cas de l'ion Zn^{++}). Ces résultats sont au contraire en accord avec l'esprit même de la théorie, puisque la forme généralisée que lui ont donnée Gronwall, La Mer et Sandved, en élargissant son domaine de validité, rend compte des résultats expérimentaux d'une manière satisfaisante.

RADIOCHIMIE. — *Sur la cristalloluminescence du chlorure de sodium.* Note de M. **Charles Racz**, présentée par M. Charles Mauguin.

On sait depuis longtemps que la précipitation de certaines substances est accompagnée d'une émission de lumière visible [1]. Mais, à cause de la faible intensité et de la courte durée du phénomène, les méthodes d'observation habituelles (œil ou plaque photographique) ne permettent pas une étude quantitative, et les conclusions de plusieurs études sont nettement contradictoires [2].

En employant des compteurs photoélectriques à CuI, dont la sensibilité correspond à quelques photons par seconde au voisinage de 2300 Å [3], j'ai pu constater que la cristallisation par précipitation de plusieurs sels est également accompagnée d'une émission de rayonnement ultraviolet.

(1) Bandrowski, *Zeit. phys. Chem.*, 15, 1894, p. 323; Trautz, *ibid.*, 53, 1905, p. 1.

(2) Weiser, *J. Phys. Chim.*, 22, 1918, p. 480; Longchambon, *Thèse*, Paris, 1925; Kusnetzov et Kotler, *Phys. Zeit. U. R. S. S.*, 5, 1934, p. 40.

(3) Audubert, *Jour. de Phys.*, 6, 1935, p. 451; *Jour. Chim. Phys.*, 33, 1936, p. 507.

Des résultats positifs ont été obtenus avec NaCl, KCl, NaBr, $BaCl^2$, NO^3Na. Le plus souvent, en raison de la grande absorption des solutions utilisées, l'intensité de la lumière ultraviolette observable est très faible. Par contre, dans le cas de la précipitation de NaCl par HCl, le processus photogénique donne lieu à une augmentation de plusieurs centaines de décharges par minute. Ceci permet de mesurer non seulement l'intensité et la durée de la luminescence ultraviolette, mais aussi de suivre la cinétique du phénomène.

D'une manière générale, j'ai utilisé des solutions de HCl saturées de NaCl, de concentrations comprises entre 6 et 11 N, placées dans un cristallisoir, dans lequel on ajoute à l'aide d'une microburette des volumes connus d'une solution saturée de NaCl. La quantité d'acide étant toujours en grand excès, la variation de volume et de concentration était donc négligeable. Dans les cas où l'addition est suffisamment rapide, les expériences et les courbes obtenues sont parfaitement reproductibles. La cinétique, du processus émetteur est suivie en traçant en fonction du temps les courbes représentant le nombre total des décharges obtenues, c'est-à-dire, à une constante près, le nombre total des photons émis.

Quelles que soient les conditions expérimentales, on distingue sur ces courbes trois domaines distincts : une période d'induction, une période de vitesse d'émission constante, puis une saturation. Les caractéristiques de ces différentes portions peuvent changer fortement avec la concentration, le volume, l'épaisseur et le rapport des volumes des solutions, l'agitation, la température et la présence des cristaux préalablement ajoutés. L'étude séparée de ces différents facteurs conduit aux résultats suivants :

1° L'agitation continuelle du mélange diminue et peut même arrêter complètement l'intensité de l'émission, de même qu'elle diminue sa durée; elle a un effet d'autant plus marqué que la solution de HCl est elle-même plus concentrée.

2° La période d'induction dépend de la concentration de HCl, de même que la vitesse de précipitation; mais elle dépend aussi fortement de l'épaisseur du mélange dans la direction d'observation et également des cristaux préalablement ajoutés.

3° La durée de l'émission est en général de l'ordre de 5 minutes, mais pour des grandes quantités mélangées, elle peut largement dépasser une dizaine de minutes.

Il m'a semblé intéressant de suivre la vitesse de précipitation en mesurant l'opacité du mélange à l'aide d'une cellule photoélectrique à sélénium.

Autant que l'on peut en juger, la durée de la précipitation est incomparablement plus courte que celle de la luminescence, surtout pour des fortes concentrations d'acide.

4° L'intensité totale émise, c'est-à-dire le rendement quantique apparent, n'est une fonction additive de la quantité ajoutée que dans le cas où l'épaisseur de HCl est petite et où le rapport des volumes mélangés et la quantité des cristaux en présence sont également petits.

5° Si l'on ajoute successivement à une même solution de HCl des quantités relativement faibles d'une solution saturée de NaCl et si l'on porte en abscisse le nombre des additions successives et en ordonnée la totalité des décharges, c'est-à-dire des photons émis, on obtient une courbe en S. Cette courbe présente encore une période d'inertie, suivie d'une partie rectiligne assez courte, correspondant à un rendement quantique maximum, puis une saturation qui est atteinte avant que la dilution de HCl supprime la précipitation. Si, dans une solution ayant atteint par additions progressives la saturation, on ajoute une quantité massive de solution de NaCl, on obtient encore une nouvelle émission.

Tous ces faits sont assez contradictoires en apparence et, dans l'état actuel de la question, il est difficile de préciser le mécanisme responsable de la luminescence ultraviolette. Cependant, d'une part l'existence d'une période d'inertie conduit à penser que la présence des cristaux est nécessaire pour obtenir la luminescence; comme le montre d'ailleurs le fait qu'une solution précipitée et filtrée présente de nouveau une période d'inertie. D'autre part l'existence d'une saturation pouvant être suivie d'une nouvelle émission, indique que les cristaux formés peuvent jouer un rôle inhibiteur d'émission. On le vérifie d'ailleurs en ajoutant préalablement des petits cristaux de NaCl à une solution dont l'émission peut ainsi être presque totalement supprimée.

Signalons enfin qu'une théorie rendant la sursaturation seule responsable du rayonnement n'est pas capable d'expliquer ces résultats expérimentaux.

Néanmoins, j'ai pu démontrer que la dernière partie de la courbe cinétique correspondant à l'extinction de la luminescence, suit avec une bonne précision la formule de désactivation simple $N = N_\infty\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right)$, où N est le nombre total des photons émis. La vie moyenne τ pouvant varier suivant les conditions de 10 à 100 secondes. Résultat qui suggère qu'au moins une partie de la luminescence aurait le caractère d'une fluorescence ou phosphorescence. Dans cette hypothèse, au cours de la précipitation, il

se formerait sur les germes cristallins des molécules qui resteraient un certain temps dans un état facilement excitable, sans la présence d'une impureté. Cette hypothèse permet d'expliquer, d'une façon qualitative, plusieurs anomalies apparentes du phénomène, comme sa longue durée, l'optimum de sursaturation, l'effet d'agitation et des cristaux, si l'on envisage la possibilité d'une désactivation sans émission de lumière.

L'étude de la première partie, c'est-à-dire de la période d'induction de la cristalloluminescence, permettra peut-être de préciser le processus d'activation.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Équilibres dans les déplacements de métaux au sein des solutions de silicates fondus. Cas du plomb, du thallium et de leurs silicates.* Note ([1]) de M. **Marc Foëx**, présentée par M. Paul Lebeau.

Les équilibres et déplacements d'équilibre entre les sels métalliques fondus et les métaux correspondants ont été étudiés en particulier par Jander et ses collaborateurs ([2]) et par l'auteur ([3]) (dépôt de cuivre fondu sur le fer).

Cette Note a pour objet l'étude de l'action du plomb métallique fondu sur les bains de silicate thalleux fondu, ainsi que celle de l'action du thallium métallique fondu sur les bains de silicate de plomb fondu.

Les opérations ont été effectuées dans des creusets de silice afin d'éliminer l'influence du récipient (action réductrice ou introduction de nouveaux éléments). Le chauffage électrique en atmosphère d'azote permet d'éviter les modifications que l'oxygène de l'air pourrait apporter à la composition du bain. Ce dernier est constamment agité à l'aide d'une tige en silice.

Le bain contenant le silicate de thallium est traité, à 900°, par une masse de plomb métallique; une partie de ce métal réduit une certaine quantité de silicate de thallium et le reste forme un alliage avec le thallium ainsi déplacé. En effectuant, à l'aide d'une boucle de platine, des prélèvements successifs de 0,1 à 0,25 g sur la masse de silicates fondus, il est possible de suivre la réaction. La courbe A de la figure représente en

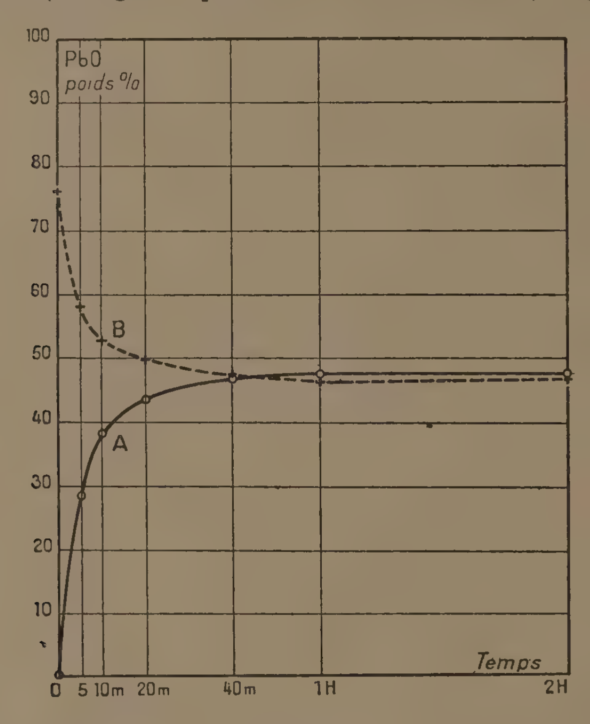
---

([1]) Séance du 31 mars 1941.

([2]) W. Jander et H. Senf, *Zeit. anorg. Chem.*, 217, 1934, p. 48; W. Jander et A. Krieger, *Zeit. anorg. Chem.*, 232, 1937, p. 39.

([3]) 72e *Congrès des Sociétés savantes*, Bordeaux, 1939.

fonction du temps, les teneurs en oxyde de plomb d'un bain formé initialement par 13,541 g de silicate de thallium de composition moléculaire $115\,SiO^2$-$100\,Tl^2O$ (essai n° 9 du Tableau), traité par 14,836 g de plomb métallique. La quantité d'oxyde de plomb contenue dans le bain sous forme de silicate (dosage du plomb à l'état de sulfate) augmente d'abord



rapidement, puis tend vers une limite pratiquement atteinte au bout d'une heure.

En traitant de la même manière, par 10,676 g de thallium métallique, 20,537 g de silicate de plomb de composition initiale $115\,SiO^2$-$100\,PbO$, la composition globale du système (métal et solution) étant sensiblement la même que précédemment (essai n° 10), il se produit également un déplacement limité. La quantité d'oxyde de plomb contenue dans le bain sous forme de silicate (courbe B) diminue et tend vers une limite qui est aux erreurs d'expérience près celle obtenue en sens inverse dans le traitement du silicate de thallium par le plomb.

Les alliages ainsi formés sont homogènes et ne subissent pas dans les conditions de l'expérience de pertes sensibles par volatilisation. D'autre part il n'y a pas d'action réductrice décelable de la silice par les métaux envisagés. Les résultats suivants ont été obtenus à 900° :

	a.			b.			c.	d.	e.		f.
	SiO^2.	Tl^2O.	PbO.	SiO^2.	Tl^2O.	PbO.			Tl %.	Pb %.	
				Durée du traitement 30 minutes.							
1...	60	100	–	69,5	24,9	75,1	10,429 g Pb	0,6540	56,5	43,5	1,299
2...	60	–	100	69,8	25,6	74,4	9,734 g Tl	0,6787	58,0	42,0	1,381
3...	60	100	–	70,7	63,9	36,1	3,314 g Pb	3,491	89,9	10,1	8,901
4...	60	–	100	71,2	64,5	35,5	10,719 g Tl	3,584	90,4	9,6	9,417
				Durée du traitement 2 heures.							
5...	116	100	–	124,1	5,8	94,2	16,211 g Pb	0,1215	12,25	87,75	0,1396
6...	116	–	100	125,3	5,7	94,3	4,752 g Tl	0,1192	12,3	87,7	0,1403
7...	115	100	–	125,3	12,1	87,9	12,454 g Pb	0,2715	24,3	75,7	0,3210
8...	115	–	100	126,1	12,6	87,4	7,631 g Tl	0,2843	24,8	75,2	0,3298
9...	115	100	–	125,9	25,2	74,8	14,836 g Pb	0,6645	44,5	55,5	0,802
10...	115	–	100	126,4	25,9	74,1	10,676 g Tl	0,6991	45,5	54,5	0,835
11...	114	100	–	124,8	43,8	56,2	6,586 g Pb	1,537	66,3	33,7	1,967
12...	114	–	100	125,9	44,6	55,4	10,431 g Tl	1,588	67,5	32,5	2,077
13...	113	100	–	126,1	64,4	35,6	4,310 g Pb	3,568	83,4	16,6	5,024
14...	113	–	100	126,5	63,6	36,4	10,425 g Tl	3,446	82,6	17,4	4,747
15...	112	100	–	127,2	77,1	22,9	2,288 g Pb	6,641	90,6	9,4	9,638
16...	112	–	100	126,9	77,8	22,2	12,347 g Tl	6,912	91,0	9,0	10,111

a. Composition initiale du bain en molécules. — *b.* Composition finale du bain en molécules. — *c.* Quantité initiale en grammes du métal utilisé (plomb ou thallium). — *d.* Rapport des poids de thallium et de plomb dans la solution de silicates. — *e.* Composition de l'alliage en poids. — *f.* Rapport des poids de thallium et de plomb dans l'alliage.

Si l'on admet l'ionisation des solutions de silicates fondus, les proportions de métaux déplacés indiquent que l'équilibre se présente sous la forme $2Tl^{+} + Pb \rightleftharpoons Pb^{++} + 2Tl$.

La composition de l'alliage en équilibre avec la solution dépend en particulier des proportions de silice contenues dans le bain. Une addition de silice augmente la teneur en plomb de l'alliage. Les modifications ainsi apportées sont surtout importantes si la proportion de silice est inférieure à 100^{mol} pour 100^{mol} d'oxydes métalliques. Ces changements d'équilibre sont probablement dus à la formation entre la silice et les oxydes de composés de stabilités différentes; le silicate le plus stable ayant, toutes choses égales par ailleurs, moins tendance que les autres à donner par réduction le métal correspondant.

Des équilibres semblables ont été obtenus par l'auteur au sein des solutions de silicates ou borates fondus en utilisant d'autres systèmes métalliques (plomb et bismuth en particulier).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Cinétique de l'oxydation du lévulose par le sulfate cupri-ammonique.* Note [1] de M. **Jacques Parrod**, présentée par M. Paul Lebeau.

J'avais étudié jusqu'ici les produits de l'oxydation des sucres par différents complexes cupri-ammoniques [2]; afin d'obtenir quelques indications sur le mécanisme de ces réactions, je me suis proposé de rechercher comment varie Cu^+ à température constante, en fonction du temps et des concentrations des réactifs. Les résultats qui font l'objet de cette Note concernent le système lévulose et sulfate cupri-ammonique.

Il suffit de décrire sur un exemple précis la technique employée, car elle reste la même, dans ses traits essentiels, au cours de ce travail. Dans un tube à essai on introduit 1^{cm^3} d'une solution de lévulose à 5 %, puis 4^{cm^3} d'une solution contenant par litre 5/8 mol.-g. $SO^4Cu(NH^3)^4$, et en outre 2,5/4 mol.-g. NH^3, de façon que la teneur finale en Cu soit 1/2 atome-g. par litre. Le tube à essai est fermé par un bouchon de caoutchouc traversé d'un tube à robinet; celui-ci permet, grâce à des manipulations faciles à imaginer, de faire le vide au-dessus du mélange, puis d'introduire de l'azote pur, cela cinq fois de suite. Après le séjour fixé au thermostat à 50°, on acidifie, verse dans 150^{cm^3} d'eau additionnée de 3^g IK; l'iode est déterminé par l'hyposulfite de sodium $n/10$, et Cu calculé par différence.

Les points représentant Cu^+ en fonction du temps se placent sur des courbes régulières; au bout d'une vingtaine d'heures, Cu^+ atteint un maximum qu'il ne dépasse pas, même après plusieurs jours. Il serait fastidieux de construire une telle courbe pour chaque ensemble de valeurs des paramètres variables; aussi me suis-je borné à déterminer deux grandeurs caractéristiques, la quantité maxima de Cu^+ et celle obtenue après 30 minutes de chauffage.

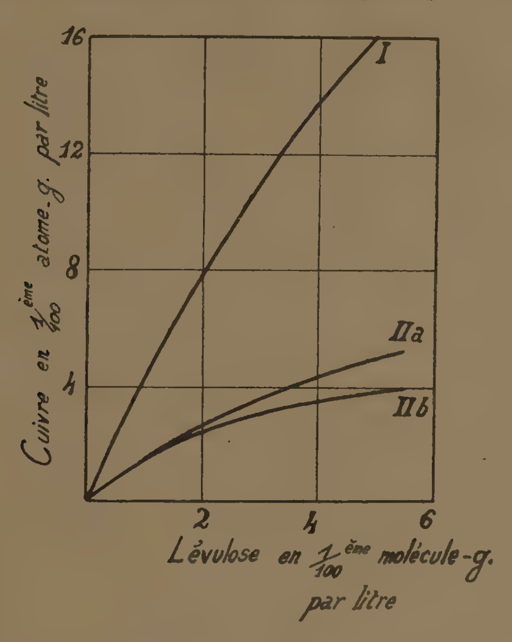
A un accroissement de la concentration en ammoniac, correspond, dans toutes les expériences, un accroissement de Cu^+ d'autant plus sensible que le sel cuivrique est plus dilué. Pour une solution contenant 1/20 ion-g. Cu^{++} par litre, l'augmentation relative du cuivre réduit au bout de 30 minutes atteint le maximum observé, 20 % seulement, alors que la concentration moléculaire en ammoniac passe de 0,5 à 2. Il est donc légitime de comparer

(1) Séance du 24 mars 1941.

(2) *Annales de Chimie*, **19**, 1933, p. 205-262; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 5e série, **3**, 1936, p. 1126-1135; *Comptes rendus*, **204**, 1937, p. 871.

des mélanges également riches en NH^3, par exemple 0,5 mol.-g./l. en sus de la quantité nécessaire à la formation de $Cu(NH^3)^{4++}$.

La courbe I, relative à une solution de 1/2 ion-g. de métal par litre, montre que le poids maximum de Cu^+ croît presque en raison directe du



poids de lévulose. A des solutions plus diluées en cuivre (1/4 à 1/20 ion-g./l.) correspondraient des segments de cette même courbe issus de l'origine. Ce résultat signifie que les réactions demeurent les mêmes, quelles que soient les quantités de réactif mises en œuvre.

Il est beaucoup plus inattendu que la comparaison des chiffres obtenus pour une durée de chauffage de 30 minutes fasse apparaître une invariance analogue. La courbe II*a* est en effet valable pour les concentrations 1/2, 1/4, 1/10 ion-g. Cu^{++} par litre. Lorsque la teneur en mé ta s'abaisse à 1/20 ion-g./l., la courbe obtenue II*b* diffère un peu de la précédente.

Deux hypothèses simples permettraient d'expliquer pourquoi la vitesse de réduction du cuivre est, dans une large mesure, indépendante de ce constituant. En milieu ammoniacal, le lévulose se transformerait lentement en un produit rapidement oxydable; or, si l'on répète quelques-unes des expériences décrites plus haut, avec du lévulose chauffé préalablement une demi-heure dans l'ammoniaque normale, l'allure du phénomène de réduction demeure sensiblement le même. Cette première supposition doit donc être rejetée. Il apparaît plus probable que la vitesse de réaction se

trouve déterminée par celle de l'autodestruction d'une combinaison instantanée du lévulose et des ions cuivriques, dans laquelle entrerait pratiquement la totalité du sucre en présence d'un excès de cuivre. Une nouvelle étude montrera si cette deuxième hypothèse doit être retenue.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Résultats obtenus dans l'étude de la diffusion métallique par la méthode des multilames.* Note [1] de MM. **Pierre Chevenard** et **Xavier Waché**, présentée par M. Léon Guillet.

L'attention a déjà été attirée [2] sur les avantages de la méthode thermomagnétique quand l'un au moins des constituants ou le produit de leur diffusion est ferromagnétique. Appliquée à des *agrégats multilames*, constitués par des feuilles alternées et soudées de deux solutions solides, elle permet de suivre avec sensibilité les progrès de l'homogénéisation par recuit, d'après les aspects successifs de la courbe *aimantation-température*.

Comme les résultats de l'étude quantitative des multilames confirment avec une bonne précision les conséquences de la théorie de la diffusion, nous croyons intéressant de les communiquer, en raison de la délicatesse de la méthode expérimentale.

Cette Note concerne plus spécialement deux multilames A et B d'alliages fer γ-nickel. Dans l'une et l'autre, les feuilles alternées ont même épaisseur; celles de A contiennent respectivement 33,2 et 72,4 % Ni, et celles de B 35,8 et 50,0 %. La préparation des multilames, leur soudure par laminage à chaud, leur élaboration par laminage à froid, la technique des recuits d'homogénéisation seront exposées en détail dans un Mémoire d'ensemble.

Après recuit, on essaye chacun des échantillons au thermomagnétomètre. Afin de caractériser par un nombre le degré d'avancement de la diffusion, on superpose la courbe *aimantation-température* à la courbe obtenue après homogénéisation parfaite, et l'on mesure l'aire qui les sépare, en formant le total σ des deux aires de part et d'autre du point d'intersection. Quant on fait croître la duré du recuit, l'indice d'hétérogénéité σ ainsi défini tend vers zéro d'autant plus vite que la température est plus élevée : nous convenons de traduire cette plus ou moins grande rapidité par la durée τ du recuit nécessaire pour réduire l'indice σ à la

---

(1) Séance du 24 mars 1941.

(2) P. Chevenard et A. Portevin, *Comptes rendus*, 207, 1938, p. 71.

moitié de sa valeur initiale, c'est-à-dire pour atteindre une *étape expérimentalement bien déterminée dans la marche de l'homogénéisation.*

D'après la théorie de la diffusion, dont le point de départ est l'équation différentielle $\partial c/\partial t = D(\partial^2 c/\partial x^2)$, la concentration c de la solution solide en un point d'abscisse x mesurée parallèlement à la direction de la diffusion, au bout d'un temps t, est fonction du rapport $x/2\sqrt{Dt}$. Le paramètre D est le coefficient de diffusion. Il varie probablement avec la concentration et croît très vite avec la température : Duschmann et Langmuir représentent cette croissance par $D = (Q/Nh)\delta^2 e^{-\frac{Q}{RT}}$, formule dans laquelle Q est la chaleur de diffusion relative à un atome-gramme, N le nombre d'Avogadro, h la constante de Planck, δ la distance entre atomes et R la constante des gaz parfaits. D'où les prévisions que nous avons soumises au contrôle de l'expérience.

1° Si le coefficient D varie proportionnellement à $e^{-\frac{Q}{RT}}$, il doit en être de même de l'inverse de la durée τ définie plus haut. En d'autres termes, les

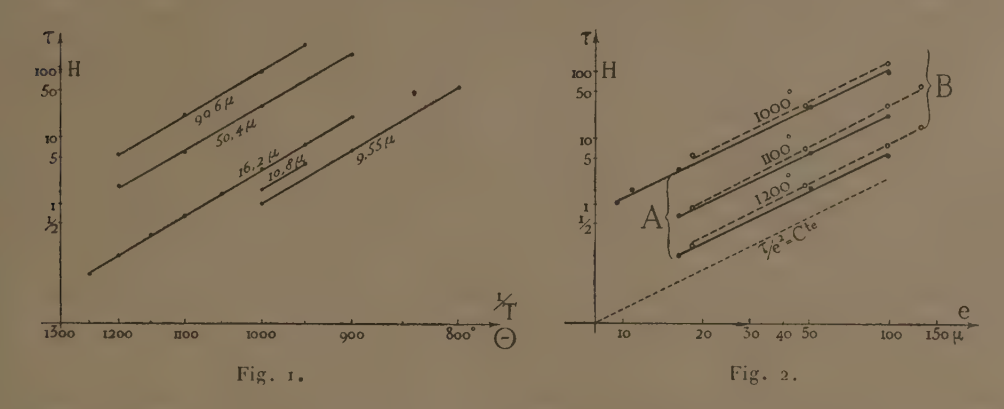


Fig. 1. Fig. 2.

courbes construites avec $1/T$ pour abscisse et $\log \tau$ pour ordonnée sont des lignes droites dont le coefficient angulaire ne dépend ni de l'épaisseur des lamelles, ni de leur concentration initiale. En fait, comme le montre le diagramme de la figure 1 établi pour la multilame A, les points relatifs aux différentes épaisseurs de lamelles ($9^\mu,55$; $10^\mu,8$, ..., $99^\mu,6$) s'alignent sensiblement, et les droites obtenues sont quasi parallèles entre elles. Avec la même approximation, elles sont également parallèles aux droites de la multilame B.

2° Pour une même multilame et une même température de recuit, la durée τ doit varier proportionnellement à la racine carrée de l'épaisseur e des lamelles. Si, en effet, on construit le diagramme logarithmique repré-

sentant τ en fonction de e (*fig.* 2), les points obtenus pour les deux multilames, à 1000°, 1100° et 1200°, se disposent à peu près sur des droites quasi parallèles à la droite $\tau/e^2 = \text{const.}$

3° Si la réduction de l'indice d'hétérogénéité σ à la moitié de sa valeur initiale traduit, pour les deux multilames, un même degré d'avancement de la diffusion, et si le coefficient D varie peu avec la concentration, on prévoit, à températures et à épaisseurs identiques, les mêmes durées τ pour A et pour B : ces deux hypothèses sont approximativement vérifiées, car, sur la figure 2, les droites A et B, quoique nettement distinctes, se placent près l'une de l'autre.

La marche de la diffusion par recuit a été également étudiée au microscope. Le grossissement des grains nous est apparu bien antérieur à l'homogénéisation, au point qu'on voit des grains envahir trois ou quatre lamelles, alors que la courbe thermomagnétique accuse encore une hétérogénéité nette.

Nos expériences ont porté en outre sur des multilames formées d'alliages nickel-chrome et fer-nickel-chrome. Dans l'ordre scientifique, elles vérifient avec une bonne approximation les conséquences de la théorie de la diffusion. Dans l'ordre pratique, elles éclairent la technique de l'homogénéisation par recuit des produits métallurgiques, en précisant les températures où la diffusion est active et en indiquant l'ordre de grandeur des durées de chauffe nécessaires.

CHIMIE MINÉRALE. — *Attaque des minerais et séparation du niobium et du tantale.* Note [1] de M. **Raymond Rohmer.**

Devant l'insuffisance partielle des procédés indiqués jusqu'ici, nous avons essayé de trouver une méthode ou une combinaison des méthodes déjà employées qui permette l'extraction et la séparation du niobium et du tantale de leur minerai.

La fusion du minerai avec le fluorure acide de potassium serait avantageuse en raison de la température de fusion peu élevée de KF, HF (239°) et de l'obtention directe du niobifluorure et du tantalifluorure de potassium; mais nous avons toujours retrouvé plus de la moitié du minerai non attaqué, quels que soient la durée de chauffe et l'excès de fondant.

---

[1] Séance du 31 mars 1941.

L'attaque la plus complète est obtenue par fusion des minerais finement pulvérisés avec trois fois leur poids de bisulfate de potassium ([2]). Nous avons opéré en présence d'acide sulfurique, ce qui évite la prise en masse par refroidissement et la pulvérisation. On aboutit à un produit vert clair qu'on hydrolyse par ébullition dans l'eau.

Le précipité ainsi obtenu est généralement souillé de fer, d'étain, de titane, de tungstène, de silicium et d'un peu de minerai non attaqué. On décante et on lave plusieurs fois à l'eau chaude, contenant 1 % d'acide acétique ou chargée de gaz sulfureux, ce qui permet d'éliminer presque entièrement le potassium, le fer et le manganèse. L'étain et le tungstène, s'ils sont en quantités appréciables, sont éliminés par lavage au sulfure d'ammonium; à l'état de traces (moins de 3 %), ils disparaissent automatiquement dans la suite des opérations.

On ajoute au précipité un grand excès d'eau (environ dix fois son volume), 5 % d'eau oxygénée à 100 volumes et ensuite de l'acide sulfurique, à chaud, jusqu'à dissolution complète de la partie blanche. On sépare par filtration l'insoluble : silice et minerai non attaqué, que nous avons jugé avantageux de traîner jusqu'à ce moment du traitement.

Le titane accompagne encore le niobium et le tantale qu'on précipite par l'anhydride sulfureux. Le titane est partiellement entraîné; mais il passe entièrement en solution après une ou plusieurs redissolutions par l'eau oxygénée acidulée et précipitations par SO^2.

Nous avons constaté que son élimination était superflue, si l'on ne recherche que le tantale, car le titane se dépose seulement dans les queues avec le niobium, lors de la cristallisation des fluosels.

La séparation la plus avantageuse du niobium et du tantale, abstraction faite de quelques procédés analytiques très coûteux, se fait par cristallisation fractionnée des fluosels, d'après la méthode de Marignac ([2]) : dissolution des oxydes dans l'acide fluorhydrique, première addition d'une partie de fluorure acide de potassium pour quatre parties d'oxydes, concentration par ébullition jusqu'à 7^{cm^3}, pour 1^g d'oxyde, cristallisation par refroidissement de longues aiguilles fines de tantalifluorure : TaF^7K^2, soluble à 1 pour 200 à la température ordinaire, qui entraîne la presque totalité du tantale.

Une deuxième addition à chaud de fluorure acide de potassium, triple de la première, précipite alors le niobium. On fait divers lots par décan-

([2]) Marignac, *Ann. Chim. Phys.*, 4e série, 8, 1866, p. 62.

tation des premiers cristaux déposés au refroidissement et qui peuvent encore être souillés de fluotantalate. Ces lots sont repris par l'eau bouillante, qui donne l'oxyfluoniobate de potassium, NbF^5OK^2, H^2O, en petites tablettes qu'il est impossible de confondre avec les aiguilles du tantalifluorure restant. Nous déterminons donc par examen microscopique la fin de la précipitation du tantale, quitte à reprendre ultérieurement les dépôts mixtes qui forment une très faible partie du total.

A notre avis, aucun des réactifs différenciant le niobium du tantale n'offre la garantie du contrôle microscopique des fluosels, surtout lorsqu'il s'agit de reconnaître la présence simultanée des deux éléments.

Au lieu d'éliminer les dernières traces de tantale par cristallisation fractionnée, Marignac indique qu'on peut les précipiter sous forme d'oxyfluotantalate insoluble $Ta^4O^5F^{14}K^4$, en faisant bouillir pendant plusieurs heures la solution étendue d'oxyfluoniobate souillé de fluotantalate. Cette méthode est longue et coûteuse.

Nous aboutissons enfin aux oxydes de niobium et de tantale par évaporation des fluosels en présence d'acide sulfurique, suivie d'une hydrolyse. Foote et Langley (3) signalent encore qu'on peut précipiter directement les oxydes par l'ammoniaque à chaud. Demarçay (4) pense même qu'en opérant de cette façon il est superflu d'éliminer auparavant le titane qui resterait en solution. Nous ne sommes pas arrivé à ce résultat.

CHIMIE ORGANIQUE APPLIQUÉE. — *Sur la chimie du caoutchouc; action particulière de divers agents non saturés.* Note de MM. **Patrice Compagnon** et **Jean Le Bras**, présentée par M. Marcel Delépine.

La copolymérisation est une réaction qui a pris, au cours de ces dernières années, une place importante dans la chimie des matières plastiques et des caoutchoucs artificiels; elle met en jeu des dérivés vinyliques polymérisables, mais peut faire intervenir aussi des produits qui ne sont pas, en eux-mêmes, polymérisables, tel l'anhydride maléique.

Nous nous sommes demandé si l'hydrocarbure caoutchouc n'était pas susceptible de se prêter à une telle réaction. *Effectivement, nous avons constaté qu'il pouvait former des copolymères avec d'autres produits non*

---

(3) *Amer. J. Sc.*, 4e série, 30, 1911, p. 38.
(4) *Comptes rendus*, 100, 1884, p. 740.

saturés, et plus particulièrement avec les monomères vinyliques dont le reste vinyle est attaché à au moins un atome, ou groupe d'atomes, à caractères électronégatifs. Cette copolymérisation peut être effectuée indifféremment sur le caoutchouc brut ou sur le latex lui-même.

1. *Réaction en émulsion.* — Son principe est d'amener l'hydrocarbure caoutchouc, en suspension dans le latex, à se combiner chimiquement, en présence d'un colloïde protecteur et d'un catalyseur approprié, avec des dérivés vinyliques.

Par exemple, du latex dilué, exempt d'ammoniaque, est additionné d'un agent stabilisant-émulsionnant (alcool gras sulfoné 1 à 2 %), d'un colloïde protecteur (gélatine 1 %), de nitrile acrylique (50 p. pour 100 p. de caoutchouc sec) et d'hydroperoxyde d'éthyle (10 vol. de O^2). Le mélange, soigneusement émulsionné, est maintenu à une température de 50 à 60° pendant 24 heures. Le produit de la réaction, constitué par une gelée homogène, est traité par de l'acide acétique dilué, puis essoré et séché. La masse obtenue fournit, après passage au malaxeur, un crêpe translucide tout à fait analogue à du crêpe ordinaire.

La même réaction s'effectue avec d'autres monomères polymérisables, tels le styrolène, l'acide acrylique, l'acroléine, les esters acryliques ou méthacryliques etc., seuls ou en mélange.

La copolymérisation ainsi réalisée a entraîné une modification profonde des propriétés du produit obtenu, modification due à des variations de la structure chimique et qui se traduit souvent par une insolubilité presque complète dans les solvants usuels du caoutchouc. Dans le cas du nitrile acrylique, par exemple, nous avons pu clairement prouver, par le fait suivant, sa combinaison chimique avec l'hydrocarbure caoutchouc : les deux corps, traités séparément de la façon indiquée ci-dessus, puis intimement mélangés, fournissent un produit dont la tenue vis-à-vis des solvants n'est en rien comparable à celle du copolymère [1].

2. *Réaction au malaxeur.* — Une réaction analogue à celle que nous venons de décrire est susceptible de se produire par simple mélange du caoutchouc brut et du dérivé vinylique sur un malaxeur à cylindres étroitement serrés. En outre, elle rend possible l'emploi de certains corps, tel l'anhydride maléique, qui ne pourraient être utilisés dans les conditions précédentes.

---

[1] Cela ne fait d'ailleurs que confirmer les résultats de Bacon et Schidrowitz (*Trans. I. R. I.*, 15, 1939, p. 153), qui ont mélangé du latex et des émulsions de dérivés vinyliques sans constater d'amélioration notable des produits obtenus.

Par exemple, si, sur un malaxeur à cylindres étroitement serrés, on introduit 5 % d'anhydride maléique dans du caoutchouc convenablement mastiqué, celui-ci perd de sa plasticité, devient plus nerveux et donne une feuille sèche d'apparence crêpée. La réaction est accompagnée d'un bruit de crépitement intense. Au fur et à mesure que la réaction progresse, l'insolubilité du caoutchouc dans le benzène s'accroît, et son gonflement dans ce solvant diminue; la modification de la structure chimique est si nette qu'il suffit de la fixation au malaxeur de 1 % d'anhydride maléique (2) pour que le caoutchouc ainsi modifié, bien qu'apparemment semblable à un caoutchouc mastiqué ordinaire, soit en majeure partie insoluble dans le benzène.

Cette réaction peut être accélérée par l'addition de catalyseurs peroxydiques. Toutefois, même en leur absence, il est probable qu'en fait interviennent les peroxydes dont la formation, au cours du malaxage du caoutchouc, est bien connue (3); en effet, un grand nombre de substances agissent comme inhibiteurs, entre autres, des antioxygènes couramment utilisés dans l'industrie du caoutchouc.

Des résultats analogues sont obtenus en remplaçant l'anhydride maléique par d'autres dérivés vinyliques. Ainsi l'acide ou le nitrile acrylique se combine au caoutchouc en présence de peroxyde de benzoyle; toutefois la volatilité de ces produits rend difficile leur mise en œuvre.

Remarque. — Les modifications de la structure chimique doivent être de natures très variées selon les conditions opératoires (4).

Ces caoutchoucs modifiés sont aptes à être travaillés et vulcanisés par les procédés ordinaires et jouissent en outre de propriétés spéciales : un copolymère de nitrile acrylique fournit un vulcanisat dont le gonflement dans l'essence est de 100 %, alors que celui du témoin est de 300 % ; un copolymère d'anhydride maléique, moins sensible que le témoin à l'action

---

(2) Une interaction du caoutchouc et de l'anhydride maléique a été décrite par Bacon et Farmer (*Proc. Rub. Techn. Conference, Londres*, 1938, p. 256); elle a lieu en phase benzénique et fournit des composés essentiellement différents des nôtres, puisque des termes contenant 10 à 20 % d'anhydride se dissolvent facilement dans le benzène.

(3) Voir Ch. Dufraisse et R. Vieillefosse, *R. G. Caout.*, **12**, cxiv, 1935, p. 3.

(4) Nous avons observé, dans certains cas, une véritable vulcanisation, vraisemblablement lorsque la réaction a eu pour conséquence la formation d'un réseau tridimensionnel.

des solvants, est aussi moins thermoplastique. Il est ainsi permis d'envisager, par un choix convenable du monomère, l'amélioration de propriétés très diverses du caoutchouc.

OCÉANOGRAPHIE. — *Isohalines de flot et isohalines de jusant dans l'estuaire du Bou-Regreg (Maroc Occidental), en période d'étiage.* Note [1] de M. **Claude Francis-Bœuf**, présentée par M. Georges Perrier.

La pénétration de l'eau de mer, et son mélange avec l'eau douce fluviale dans un estuaire, peut être utilement étudiée à l'aide de *courbes isohalines*.

La marée, en tant que phénomène dynamique, en période d'étiage, se fait sentir dans l'estuaire du Bou-Regreg jusqu'à 20^{km} en amont.

J'ai effectué des prélèvements d'eau aux points suivants : Tour Hassan ($2^{km},200$ en amont des digues du port de Rabat); Villa d'été du Pacha (6^{km}); Ferme Gilbert (14^{km}); Pont de l'Oued Akrech (18^{km}).

Les valeurs de la salinité, mesurées toutes les heures, au milieu de l'estuaire, en surface et au fond, permettent de construire des courbes qui expriment la variation de la salinité, à un moment donné, le long du cours de l'estuaire. Les points de chacune de ces courbes sont projetés sur le profil du lit ou de la pente d'eau du fleuve. Puis, en joignant les points d'égale salinité, on obtient les courbes isohalines.

Ce mode de représentation permet les observations suivantes :

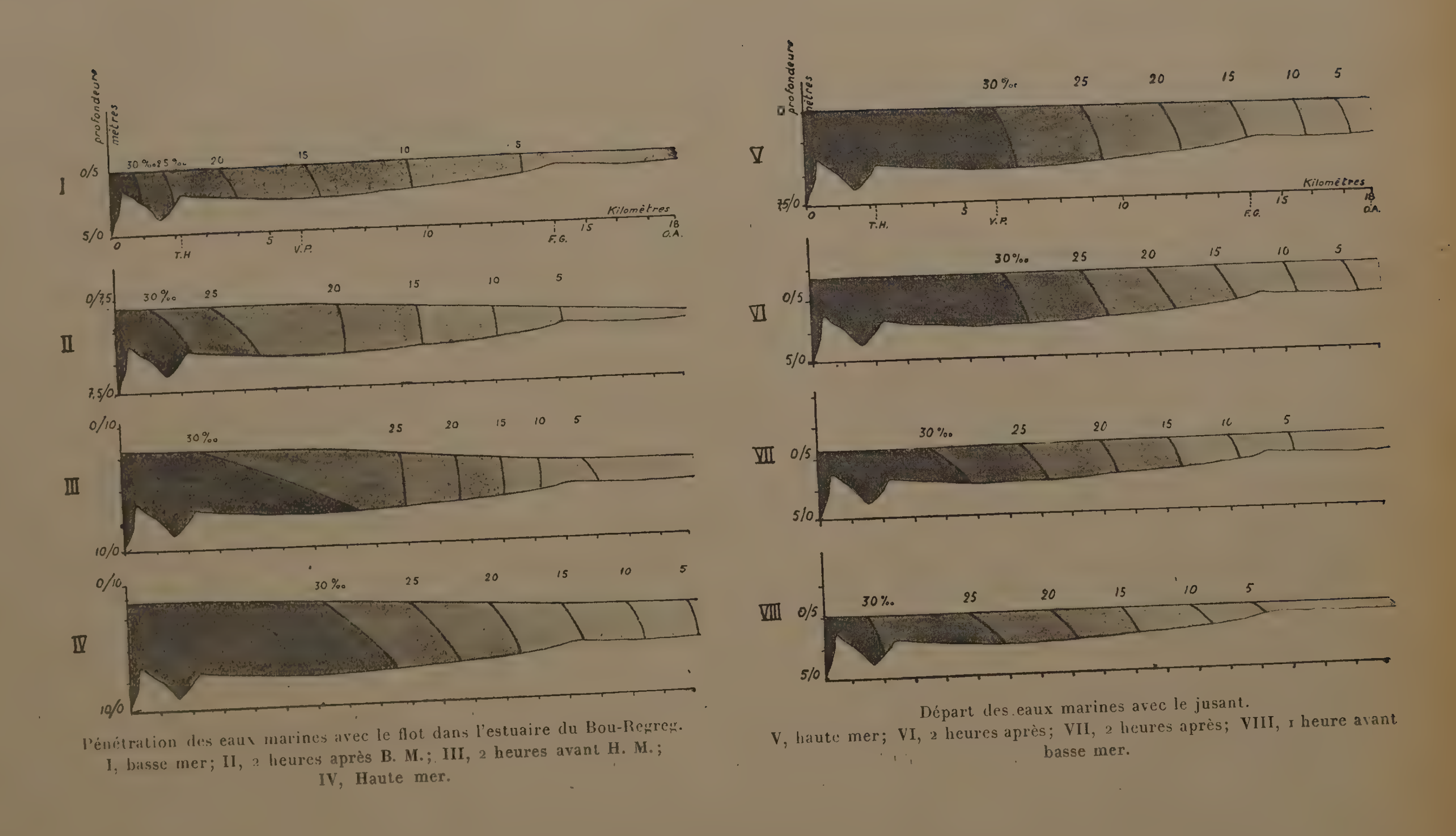
Flot. — L'isohaline de $30\,^0/_{00}$ (salinité voisine de celle de l'eau de mer) se situe à basse mer à 1^{km} de l'extrémité des digues du port de Rabat; au cours du flot, elle évolue vers l'amont de telle sorte qu'à haute mer, elle dépasse la Villa d'été du Pacha. La variation de pente de cette isohaline indique que la pénétration des eaux marines commence par le fond : il en résulte une stratification densimétrique, qui est surtout nette deux heures avant la haute mer.

Les autres isohalines varient sensiblement de la même manière. Notons cependant qu'à mesure que le flot progresse, les isohalines de 5, 10, 15, $20\,^0/_{00}$, largement espacées à basse mer, de manière à occuper la majeure partie de l'estuaire, sont refoulées en amont en même temps qu'elles se resserrent.

Jusant. — La figure V montre une situation identique à la figure IV :

---

(1) Séance du 17 mars 1941.



Pénétration des eaux marines avec le flot dans l'estuaire du Bou-Regreg.
I, basse mer; II, 2 heures après B. M.; III, 2 heures avant H. M.;
IV, Haute mer.

Départ des eaux marines avec le jusant.
V, haute mer; VI, 2 heures après; VII, 2 heures après; VIII, 1 heure avant basse mer.

l'isohaline de 30 °/₀₀ se situe un peu plus en aval (coefficient de marée moins élevé). Les isohalines sont partout faiblement inclinées : le régime de l'estuaire est calme. On peut même dire que la caractéristique de l'évolution des isohalines, au cours du jusant, est ce calme et cette régularité qui demeure jusqu'à la basse mer suivante. Cette physionomie du jusant peut donc s'opposer à celle plus tourmentée du flot. En effet, pendant le flot, le courant de marée bute contre le courant fluvial et la turbulence est maxima; au contraire, durant le jusant, les deux courants se confondent et la turbulence diminue.

Les huit figures successives ci-contre permettent de situer des zones géographiques d'influence marine, d'ailleurs vérifiées par l'étude de la faune et de la flore :

1. *Zone strictement marine* (entre l'extrémité des digues du port et la Kasbah des Oudaïas) : présence de *Mytilus galloprovincialis*, sur les rochers des Oudaïas.
2. *Zones à influence marine dominante* (entre la Tour Hassan et la Villa d'été du Pacha) : végétation très halophile à *Spartina stricta* [1], salinités de l'ordre de 15 °/₀₀ à basse mer, supérieures à 30 °/₀₀ à haute mer.
3. *Zone à faible influence marine* (entre la Villa d'été du Pacha et l'Oued Akrech) : la salinité y varie entre 5 °/₀₀ à basse mer et 20 °/₀₀ à haute mer, valeurs qui diminuent en allant vers l'amont; la végétation perd progressivement ses caractères halophiles.
4. *Zone où la marée n'est plus que dynamique* (en amont de l'Oued Akrech jusqu'à l'Oued Grou) : salinités inférieures à 5 °/₀₀ à haute mer; dès l'Oued Akrech, apparition de *Melanopsis Bedei*.

PHYSIQUE VÉGÉTALE. — *Sur la réflexion du proche infrarouge par les surfaces végétales.* Note de M. **Fernand Obaton**, présentée par M. Louis Blaringhem.

On sait que les photographies de paysages prises sous un écran rouge, laissant passer peu de radiations visibles et, sur une émulsion sensible à l'infrarouge, traduisent les masses de verdure par des images beaucoup plus claires qu'elles n'apparaissent à l'œil, grâce à la réflexion des rayons de grande longueur d'onde par les feuilles. Dans les mêmes conditions, les

(1) Observations communiquées par M. Charles Sauvage.

Mousses fournissent des épreuves nettement plus opaques : les feuilles de Graminées se trouvant parmi un peuplement de Muscinées forment autant de lignes brillantes sur plage sombre. Cette observation constitue le point de départ de nos recherches, mais, dans le cas des Bryophytes, la multiplicité des plans de réflexion et la formation par chaque tige d'une ombre transparente sur le cliché augmentent le contraste qui existe entre les deux types de végétaux.

Pour étudier le pouvoir réflecteur de différentes feuilles, nous en avons photographié de petits fragments placés l'un après l'autre à côté d'une surface jouant le rôle de référence, derrière deux diaphragmes voisins. La substance choisie est le carbonate de magnésie, étalon constant et facile à reproduire dont on connaît le coefficient de réflexion pour les radiations visibles : 0,98 en lumière diffuse. La source d'infrarouge est une lampe électrique, et la sélection est effectuée avant l'objectif par un écran qui arrête toutes les radiations en dessous de $0^{\mu},72$. Le rayon incident fait avec le rayon réfléchi un angle de 35°. L'émulsion employée est sensible entre $0^{\mu},698$ et $0^{\mu},867$. L'image est agrandie 10 fois par rapport à l'objet dont les dimensions n'excèdent pas 1^{mm}-$1^{mm},5$. La transparence des clichés est mesurée au moyen d'un densitomètre à cellule à couche d'arrêt, mis au point pour ces recherches.

Les résultats expriment le pouvoir réflecteur des faces supérieures des feuilles ou des organes chlorophylliens des végétaux acotylédones, par rapport à la surface du carbonate de magnésie, dont le coefficient est considéré comme égal à l'unité.

Prunus Laurocerasus L. . .	0,103	*Hedera Helix* L.	0,115
Buxus sempervirens L.	0,126	*Ilex Aquifolium* L.	0,103
Aucuba japonica Thunb. . .	0,114	*Saxifraga crassifolia* L. . . .	0,155
Rumex Patientia L.	0,138	*Arum maculatum* L.	0,129
Ulva lactuca L.	0,028	*Pellia epiphylla* Corda. . . .	0,026
Mnium punctatum L.	0,031		

Les végétaux chlorophylliens se classent ainsi en deux catégories, d'après l'importance de leur coefficient de réflexion dans le proche infrarouge qui montre des différences dans le rapport de 1 à 3 ou même 5.

La couleur apparente de l'organe a peu d'importance. *Beta vulgaris* L., l'une à feuilles rouges, l'autre à feuilles vertes, fournissent des images identiques. *Buxus sempervirens*, variété panachée, donne pour les parties vertes 0,133 et pour les jaunes 0,109. De même, pour *Fittonia argyroneura* Coem. panaché, on note 0,109 dans la région verte et 0,121 dans la blanche.

On peut se demander si le pouvoir réflecteur n'est pas dû à la présence d'un épiderme. En disposant un épiderme d'écaille d'*Allium Cepa* L. sur une feuille de *Mnium punctatum*, on ne modifie que très peu son pouvoir réflecteur, 0,029 contre 0,028. D'autre part, il est facile de supprimer un épiderme cutinisé et de comparer le parenchyme découvert à une région intacte; dans le cas de *Viscum album* L. les coefficients de réflexion sont alors 0,256 et 0,218. Nous considérons donc que ni l'épiderme ni la cuticule n'interviennent dans le phénomène.

L'épaisseur de l'organe peut jouer un rôle, les feuilles des mousses ou les thalles des algues étant généralement plus minces que les limbes des feuilles de plantes cotylédonées. En repliant deux fois sur elle-même une lame mince peu réfléchissante, comme celle de l'Ulve, on trouve des coefficients de 0,028 pour une lame et de 0,039 pour quatre. L'épaisseur n'intervient même pas pour un organe intact; un thalle de *Pellia* épais de $0^{mm},2$ à $0^{mm},5$ peut se comparer au limbe de *Rumex Patientia*, $0^{mm},36$, ou de Houx $0^{mm},48$, alors que les coefficients de réflexion infrarouge sont dans le rapport de 1 à 5,

M. Henri Devaux [1] a mis en évidence une différence physique marquée entre les portions externes des mousses, suivant qu'il s'agit du sporophyte ou du gamétophyte. Dans ses expériences la capsule, sporophyte, se comporte au point de vue de la mouillabilité comme les plantes supérieures. Il eût été curieux de constater entre les deux générations une semblable opposition dans le phénomène étudié ici. Pour le pied du sporogone de *Polytrichum formosum* Hedw., dans sa région verte, le coefficient a été trouvé égal à 0,048, un peu plus grand que celui de l'Ulve ou du *Mnium*, mais il ne présente pas une valeur assez élevée à notre point de vue pour rapprocher le sporophyte des mousses des plantes supérieures.

Une remarque s'impose : les végétaux qui réfléchissent davantage les rayons de grande longueur d'onde sont également ceux qui en reçoivent le plus par leur exposition normale à la lumière solaire directe. Les mousses, dont le développement s'effectue généralement à l'ombre des autres plantes, ou les algues, qui vivent dans la mer, ne présentent pas le même moyen de défense contre des radiations, peu intenses dans leurs stations.

---

(1) *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1260.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Coefficient d'action du magnésium vis-à-vis d'*Aspergillus niger; *variation linéaire de ce coefficient avec la concentration en phosphore.* Note [1] de Mme **Françoise Laborey**, MM. **Jean Lavollay** et **Joseph Neumann**, présentée par M. Maurice Javillier.

Le poids P de la récolte d'*Aspergillus niger*, obtenue en un temps donné, sur un milieu liquide gardant une composition pratiquement constante, est fonction de la concentration x en magnésium [2]. En prenant pour unité de poids la valeur du maximum de récolte obtenu sur une surface de 100^{cm^2}, l'expression $P = 1 - e^{-cx}$ rend compte des variations de P en fonction de x (e, base des logarithmes népériens; c, coefficient d'action du magnésium).

Il était intéressant de rechercher si le coefficient d'action du magnésium est une constante indépendante de la composition du milieu ou si au contraire ce coefficient change de valeur lorsque l'on fait varier les proportions d'autres constituants.

Un milieu de culture étant préparé, la méthode consiste à rechercher d'abord, en faisant varier la concentration en magnésium, quelle est la récolte maxima que l'on peut obtenir en un temps donné sur une surface de 100^{cm^2}. Le poids de la récolte maxima est pris comme unité et la valeur du coefficient d'action c du magnésium, propre à ce milieu, est obtenue en cherchant la concentration en magnésium qui conduit à une récolte égale à 0,63. On a alors en effet $c = 1/x_c$ [3].

En étudiant ainsi l'effet de la variation de certains constituants du milieu, on constate en général une variation, parfois importante, de la valeur de la récolte maxima. Mais la valeur du coefficient d'action du magnésium, déterminée en prenant pour unité de poids la valeur du nouveau maximum, n'est pas nécessairement modifiée.

Nous avons établi que le coefficient d'action du magnésium est très peu sensible à la variation de concentration de l'aliment glucidique [4], mais qu'il est multiplié sensiblement par 2 lorsque le taux des constituants salins du milieu est diminué de moitié. Sur un tel milieu, un pourcentage

---

(1) Séance du 17 mars 1941.

(2) J. Lavollay et F. Laborey, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 1686.

(3) J. Lavollay et F. Laborey, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1357.

(4) Ce qui signifie qu'on obtient deux courbes à très peu près superposables par un simple changement de l'échelle des poids.

donné du nouveau maximum (63 % par exemple) s'obtient avec une concentration en magnésium deux fois plus faible que la concentration conduisant au même pourcentage de l'ancien maximum.

Ces résultats nous ont conduits à l'étude des variations du coefficient d'action du magnésium lorsque varient un à un les autres éléments du milieu. Les résultats obtenus avec le phosphore nous semblent dignes d'intérêt.

Notre liquide de culture normal contient $10^{mg},8$ de phosphore pour 100^{cm^3}; les milieux, établis pour l'étude présente, contiennent des quantités de phosphore égales à 1/4, 1/2, 1 et 2 fois cette quantité. Les expériences comportent trois jours de culture à 34° sur milieu de composition pratiquement constante [2]. Les résultats sont d'ailleurs très sensiblement identiques lorsque les cultures sont faites en ballon, c'est-à-dire sur milieu limité.

Nous avons trouvé que les concentrations en Mg, x_c, qui conduisent à 63 % des maxima respectifs, présentent des valeurs qui augmentent avec la concentration en phosphore.

En outre, les valeurs de x_c augmentent proportionnellement à l'accroissement de la concentration en phosphore. Autrement dit, pour des milieux dont la concentration en phosphore p varie, un pourcentage donné de chacun des maxima de récolte s'obtient avec des concentrations en magnésium liées à celles du phosphore par la relation

$$\Delta x = k\,\Delta p \tag{1}$$

ou

$$x = a + kp \qquad (a, \text{const.}). \tag{2}$$

Dans deux séries de déterminations, où le sucre était du glucose et où le phosphore était sous forme de $PO^4H^2NH^4$, nous avons trouvé respectivement les relations $x_c = 0{,}1 + 0{,}022\,p$ et $x_c = 0{,}1 + 0{,}023\,p$; x_c, concentration en magnésium conduisant à 63 % du maximum, et p, concentration en phosphore, étant exprimés en milligrammes pour 100^{cm^3}.

x_c est donc, à une constante près, proportionnel à la concentration en phosphore.

Les variations du coefficient d'action du magnésium $c = 1/x_c$ sont par conséquent inversement proportionnelles aux variations de concentration en phosphore.

La relation (1) peut s'écrire : Δ phosphore/Δ magnésium $= 1/k$.

En prenant pour k la valeur trouvée 0,022, le rapport atomique phosphore/magnésium est 36.

Donc, pour obtenir un pourcentage quelconque de la nouvelle récolte maxima, par exemple 99 %, il faut, chaque fois qu'on ajoute au milieu 36 milli-atomes-g de phosphore, y ajouter 1 milli-atome-g de magnésium.

Tandis que le magnésium est nécessaire à la phosphorylation des sucres dans les fermentations alcooliques et dans la fermentation lactique du muscle, nous trouvons ici phosphore et magnésium liés par la relation stœchiométrique 36 P, 1 Mg dans un milieu où ces deux éléments collaborent à l'édification de matière vivante; cette relation suffit à déterminer, toutes choses égales d'ailleurs, l'activité relative des synthèses cellulaires.

Bien que la relation du phosphore au magnésium apparaisse comme très simple, elle ne se résout pas à la constance d'un simple rapport. On a en effet $(x_c - a)/p = k$ et non pas $x_c/p = k$. La droite représentant x_c en fonction de p ne passe pas par l'origine.

La signification de a, dans l'expression (2), bien que l'on puisse faire à ce sujet des hypothèses plausibles, n'est pas encore éclaircie.

Dans une série d'expériences où le phosphore était apporté sous forme de PO^4H^2K, nous avons trouvé un facteur de proportionnalité k sensiblement différent $\Delta x_c = 0,027\, \Delta p$.

En résumé, il y a entre les concentrations en phosphore et en magnésium conduisant à une récolte égale à 63 % du maximum (ou à un taux aussi proche que l'on veut de ce maximum, par exemple 99,99 %) [3] une relation simple de la forme : Magnésium $= a + k$ Phosphore.

Dans les phénomènes chimiques qui conditionnent le développement de l'*Aspergillus niger*, 36 molécules d'acide phosphorique sont associées à un atome de magnésium et déterminent l'activité relative des synthèses cellulaires. On est ainsi conduit à penser que phosphore et magnésium sont tous deux impliqués dans un processus primordial et simple de ces synthèses, probablement une réaction de phosphorylation.

La séance est levée à 15h30m.

A. Lx.

ERRATA.

(Séance du 17 mars 1941.)

Note de M. *Maurice Janet*, Sur les formules fondamentales de la théorie des groupes finis continus :

Page 425, ligne 5, *au lieu de* $A_l\left(c, \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial c}\right)$, *lire* $A_l\left(c, \frac{\partial F}{\partial c}\right)$.
» , ligne 7, » $+\omega(b)A^c$, » $+\varpi(b)A^c$.

(Séance du 24 mars 1941.)

Note de M. *Roger Servant*, Paramagnétisme et anomalies de dispersion rotatoire magnétique dans les liquides :

Page 482, ligne 3, *au lieu de* changeant le signe, *lire* changeant de signe.

(Séance du 31 mars 1941.)

Note de M. *Maurice Girard*, Oxotriazoles et hydroxytriazoles tautomères Méthode nouvelle de préparation des hydroxytriazoles-1.2.4 :

Page 547, lignes 11 et suivantes, *au lieu de* Oxotriazoles, *lire* Oxotriazolines.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE MARS 1941.

Académie d'Agriculture de France. *La collaboration nécessaire au point de vue agricole entre la France et son empire colonial*, par AUGUSTE CHEVALIER. Alençon, maison Poulet-Malassis, 1941, 1 fasc. 21^{cm}.

Revue de Botanique appliquée et d'Agriculture coloniale. *La culture des plantes oléagineuses en France. Prospérité de cette culture de* 1750 *à* 1870. *La régression depuis* 1880. *Essais et améliorations à entreprendre,* par AUGUSTE CHEVALIER. Extrait de la *Revue de Botanique appliquée*. Paris, Laboratoire d'Agronomie coloniale, 1941, 1 fasc. $24^{cm},5$.